

Ανάπτυξη Υβριδικών Υλικών GO-MnSe₂ για Εφαρμογή σε Υπερπυκνωτές

Διπλωματική Εργασία

Μόκας Φοίβος Αλέξιος

Επίβλεψη : Κ. Κορδάτος, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Φεβρουάριος 2023



Ανάπτυξη Υβριδικών Υλικών GO-MnSe₂ για Εφαρμογή σε Υπερπυκνωτές

Διπλωματική Εργασία

Μόκας Φοίβος Αλέξιος

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή : Κ. Κορδάτος, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Σ. Χαμηλάκης, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Ν. Χρόνης, Καθηγητής Ε.Μ.Π.



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
Σχολή Χημικών Μηχανικών

Αθήνα, Φεβρουάριος 2023



Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο «Ανάπτυξη Υβριδικών Υλικών GO-MnSe₂ για Εφαρμογή σε Υπερπυκνωτές» εκπονήθηκε στο εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας του Τομέα Χημικών Επιστημών, της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου και στο εργαστήριο Νανολειτουργικών και Νανοσύνθετων Υλικών του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος στο πλαίσιο του προγράμματος προπτυχιακών σπουδών.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα Καθηγητή κ. Κωσταντίνο Κορδάτο για την υπομονή του, τη καθοδήγηση και την εμπιστοσύνη του στο πρόσωπο μου παρά τη διάρκεια της παρούσας εργασίας και της αρνητικής έκβασης αλλεπάλληλων συνθέσεων. Διευκόλυνε σε μεγάλο βαθμό την επικοινωνία με άλλους ερευνητές η οποία ήταν απαραίτητη για τη προμήθεια αντιδραστηρίων και για τη πραγματοποίηση μετρήσεων και είχε πάντα προτάσεις για τα προβλήματα που παρουσιάστηκαν.

Επίσης, ευχαριστώ θερμά τον υποψήφιο διδάκτορα κ. Νικόλαο Αδαμόπουλο για τη συνεχή στήριξη αυτά τα χρόνια, τη καθοδήγηση σε ένα καινούργιο εργαστηριακό χώρο και σε μια άγνωστη σύνθεση η οποία εμφάνισε διάφορα προβλήματα αλλά και στη συγγραφή και οργάνωση της διπλωματικής εργασίας και τη πρόθεση για επίλυση αποριών αλλά και εκλογίκευση ιδεών μου που προέκυψαν στη πορεία.

Επιπλέον, ευχαριστώ το διευθυντή έρευνας του εργαστηρίου Νανολειτουργικών και Νανοσύνθετων Υλικών του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος, κ. Χρήστο Τράπαλη και την ερευνήτρια κα Τατιάνα Γιαννακοπούλου για την ταχύτατη συνδρομή τους στις πειραματικές διαδικασίες και εφαρμογές των δειγμάτων που συντέθηκαν.

Συνάμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τη μεταδιδακτορική ερευνήτρια κα Αφροδίτη Ντζιούνη και την υποψήφια διδάκτορα κα Αδαμαντία Ζούρου για την αμέριστη βοήθεια τους τόσο στην εξέταση των δειγμάτων που συντέθηκαν με διάφορες τεχνικές χαρακτηρισμού υλικών όσο και για τη καθημερινή βοήθεια στον εργαστηριακό χώρο.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους καθηγητές της Σχολής Χημικών Μηχανικών κ. Στυλιανό Χαμηλάκη και κ. Νικόλαο Χρόνη για τη συμμετοχή τους στη τριμελή εξεταστική επιτροπή.

Αθήνα, Φεβρουάριος 2023

Μόκας Φοίβος-Αλέξιος



Περιεχόμενα

Περίληψη σελ. 6

Abstract σελ.7

Θεωρητικό Μέρος

Ενότητα 1: Εφαρμογές και Χρήσεις του Γραφενίου σελ. 8

Ενότητα 2: Εφαρμογές και Χρήσεις του Οξειδίου του Γραφενίου σελ. 12

Πειραματικό Μέρος

Ενότητα 3: Σύνθεση Νανοϋβριδικών Υλικών με Οξείδιο του Γραφενίου (GO) και Δισεληνίδιο του Μαγγανίου ($MnSe_2$) σελ. 19

3.1 Πρώτες Ύλες- Αντιδραστήρια σελ. 19

3.2 Σύνθεση Οξειδίου του Γραφενίου (GO) σελ. 24

3.3 Σύνθεση $GO/MnSe_2$ με Ηλεκτροστατική Αυτό-συναρμολόγηση και Διαλυτοθερμική Μέθοδο σελ. 26

3.4 Πειραματικά Δεδομένα σελ. 28

Ενότητα 4 : Παρουσίαση και Σχολιασμός Αποτελεσμάτων σελ. 30

4.1 Περίθλαση Ακτινών X (XRD) σελ. 30

4.2 Φασματοσκοπία Υπέρυθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) σελ. 37

4.3 Φασματοσκοπία Raman σελ. 43

4.4 Κυκλική Βολταμετρία, Βολταμετρία Γραμμικής Σάρωσης και Μέτρηση Ηλεκτροχημικής Αντίστασης σελ.50

4.5 Ηλεκτρονιακή Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) σελ. 56

Ενότητα 5: Συμπεράσματα σελ. 58

Βιβλιογραφία σελ. 62



Περίληψη

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής μελέτης είναι η παρασκευή και ο χαρακτηρισμός νανοϋβριδικών υλικών οξειδίου του γραφενίου και συγκεκριμένα η διακόσμηση με δισεληνίδιο του μαγγανίου και η εξέταση της καταλληλότητας του τελικού υλικού για κατασκευή ηλεκτροδίων σε υπερπυκνωτές.

Το οξείδιο του γραφενίου είναι ένα 2D υλικό το οποίο αποτελείται από άτομα άνθρακα, διατεταγμένα σε ένα εξαγωνικό πλέγμα, πάχους ενός ατόμου, τα οποία είναι συνδεδεμένα με άτομα υδρογόνου και οξυγόνου που προκύπτουν από την οξείδωση γραφιτικών κρυστάλλων. Λόγω των θερμικών, ηλεκτρικών και χημικών ιδιοτήτων του τα νανοϋβριδικά υλικά αποτελούμενα από GO και ενώσεις χαλκογενιδίων είναι ιδανικά για χρήσεις σε συσκευές αποθήκευσης ενέργειας όπως μπαταρίες, υπερπυκνωτές ή κυψελίδες καυσίμων, για ενίσχυση κεραμικών ή πολυμερικών μητρών, σε οπτοηλεκτρονικές ή μνημονικές συσκευές, σε συσκευές υγρών κρυστάλλων, χημικούς αισθητήρες, οθόνες αφής και τρανζίστορ, για τη κατασκευή βιοαισθητήρων, αισθητήρων αερίων και συστήματα στοχευμένης μεταφοράς φαρμακευτικών ουσιών αλλά και φίλτρα.

Το θεωρητικό μέρος της παρούσας εργασίας αποτελεί μια ανάλυση των ιδιοτήτων, των τρόπων παρασκευής και, κυρίως, των εφαρμογών του γραφενίου και του οξειδίου του γραφενίου. Στη συνέχεια, στο πειραματικό μέρος περιγράφεται η πειραματική διαδικασία για τη σύνθεση του οξειδίου του γραφενίου με τροποποιημένη μέθοδο Hummers και των νανοϋβριδικών υλικών GO/MnSe₂ με τη μέθοδο της ηλεκτροστατικής αυτοσυναρμολόγησης, μιας διαλυτοθερμικής μεθόδου υποβοηθούμενης από μικροκύματα. Στη σύνθεση των νανοςύνθετων υλικών χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές ποσότητες, τύποι αντιδραστηρίων και συνθήκες αντίδρασης. Στη συνέχεια, γίνεται παρουσίαση και σχολιασμός των αποτελεσμάτων από την εξέταση των τελικών προϊόντων με διάφορες τεχνικές χαρακτηρισμού. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε περίθλαση ακτίνων-X, φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier, φασματοσκοπία Raman και ηλεκτρονιακή μικροσκοπία σάρωσης. Από τις μεθόδους αυτές προέκυψε η επιτυχημένη σύνθεση νανοϋβριδικού υλικού GO/MnSe₂ σε ορισμένα δείγματα και ελήφθησαν πληροφορίες για τη μορφολογία, τη δομή του νανοςύνθετου υλικού καθώς και το μέγεθος και τη κατανομή των νανοδομών MnSe₂. Τέλος, με τη χρήση κυκλικής βολταμετρίας, βολταμετρίας γραμμικής σάρωσης και μέτρηση ηλεκτροχημικής αντίστασης υπολογίστηκε η χωρητικότητα ηλεκτροδίου που κατασκευάστηκε με το νανοϋβριδικό υλικό η οποία αν και μέτρια δύναται να αυξηθεί με τροποποιήσεις στη σύνθεση.



Abstract

The purpose of this thesis is the construction and characterization of nano-hybrid materials of graphene oxide and more specifically its decoration with manganese selenide and the testing of the final product as a material for the construction of electrodes in supercapacitors.

Graphene oxide is a 2D material consisting of carbon atoms in a hexagonal lattice, with an atom thickness that are bonded with hydrogen and oxygen atoms as a result of the oxidation of graphitic crystals. Because of its thermal, electric and chemical properties nano-hybrid materials of graphene oxide and chalcogenides are a great candidate material for energy storage devices like batteries, supercapacitors or fuel cells, for the reinforcement of ceramic and polymeric matrixes, in optoelectronics and memory devices, in liquid crystal devices, chemical sensors, touch screens or transistors, for the production of biosensors, gas sensors and drug delivery systems but also filtration devices.

The introduction of the thesis is an analysis of the properties, production pathways and, mainly, the possible application of graphene and graphene oxide. Furthermore, in the experimental section, the production of graphene oxide through modified Hummers method and the production of nano-hybrid materials GO-MnSe₂ through electrostatic self-assembly protocol, a solvothermal method with the help of microwave radiation are described in detail. Through the production of nanocomposite materials different quantities, reagent types and reaction conditions were used in order to ensure a successful synthesis. In addition, the results of the different characterization methods used to identify the final product are presented and discussed extensively. For the analysis of the nano-composite material X-Ray diffraction, Infrared spectroscopy with Fourier transformation, Raman spectroscopy and scanning electron microscopy were utilized. From these methods one can conclude the successful production of a nano-hybrid GO/MnSe₂ material as well as get information for the morphology, the structure, the size and the dispersion of the nano-composite material. Finally, with the use of cyclic voltammetry, linear scan voltammetry and the electrochemical impedance measurement the specific capacitance of the electrode was calculated and it was concluded that although average it can be substantially improved with modifications to the synthesis.



Θεωρητικό Μέρος

Όπως αναφέρει ο κύριος Παυλίδης στο βιβλίο 'Graphene Oxide' (Dimiev & Eigler, 2016) είναι πολύ συνηθισμένο στις εισαγωγές των δημοσιεύσεων σχετικά με το οξείδιο του γραφενίου οι ερευνητές να αναφέρουν αόριστα μοναδικές ιδιότητες του υλικού χωρίς όμως να εμβαθύνουν στους λόγους που το καθιστούν κατάλληλο για διάφορες εφαρμογές ειδικά σε σχέση με τις προϋπάρχουσες λύσεις. Στο πρώτο, λοιπόν, αυτό μέρος θα γίνει μια σύντομη αναφορά στη φύση του γραφενίου και του οξειδίου του, στους τρόπους παραγωγής τους αλλά, κυρίως, στις πιθανές χρήσεις που έχουν σε διάφορους τομείς της ανθρώπινης ζωής.

Ενότητα 1: Εφαρμογές και Χρήσεις του Γραφενίου

Το οξείδιο του γραφενίου είναι ένα μονό στρώμα οξειδωμένου γραφενίου, συνήθως παρασκευασμένου με τη διασπορά γραφίτη σε ουδέτερο ή αλκαλικό νερό υποβοηθούμενη με ανάδευση ή πιο συχνά υπερήχους.

Μερικές από τις αξιοσημείωτες ιδιότητες του γραφενίου είναι οι εξής:

- Μεγάλη ειδική επιφάνεια
- Εμφάνιση φαινομένου hall σε θερμοκρασία δωματίου
- Ρυθμιζόμενο ενεργειακό χάσμα
- Εξαιρετικές ηλεκτρικές, θερμικές και αγωγίμες ιδιότητες (Novoselov et al., 2004)

Η προετοιμασία και η σύνθεση του γραφενίου γίνεται συνήθως με τους εξής τρόπους:

- Μικρομηχανική αποφλοίωση
- Χημική εναπόθεση ατμών (CVD)
- Επιταξιακή ανάπτυξη
- Μέθοδος εκκένωσης τόξου
- Μεθόδους παρεμβολής στο γραφίτη
- Άνοιγμα νανοσωλήνων άνθρακα
- Ηλεκτροχημικές και χημικές μεθόδους, όπως αυτή που χρησιμοποιήθηκε σε αυτή την εργασία και θα αναλυθεί στη συνέχεια

Σε σύγκριση με άλλα ευρέως χρησιμοποιούμενα μέταλλα το γραφένιο έχει δυνητικά πολλαπλά προτερήματα όπως τα εξής:

- Υψηλό συντελεστή ελαστικότητας περίπου στα 1000 GPa
- Αποδοτική μεμβράνη κατά της υγρασίας
- Ηλεκτρική αγωγιμότητα αντίστοιχη του χαλκού
- Πυκνότητα τέσσερις φορές μικρότερη του χαλκού
- Θερμική αγωγιμότητα πέντε φορές μεγαλύτερη του χαλκού
- Μεγάλη ειδική επιφάνεια περίπου στα 2500 m²/g καθώς αποτελεί πρακτικά ένα ανοιγμένο νανοσωλήνα άνθρακα
- Μικρότερη πυκνότητα από το ατσάλι, αλλά έως και πενήντα φορές ανθεκτικότερο

Αξίζει να αναφέρει κανείς επίσης για το γραφένιο τις εξής χρήσιμες τιμές:

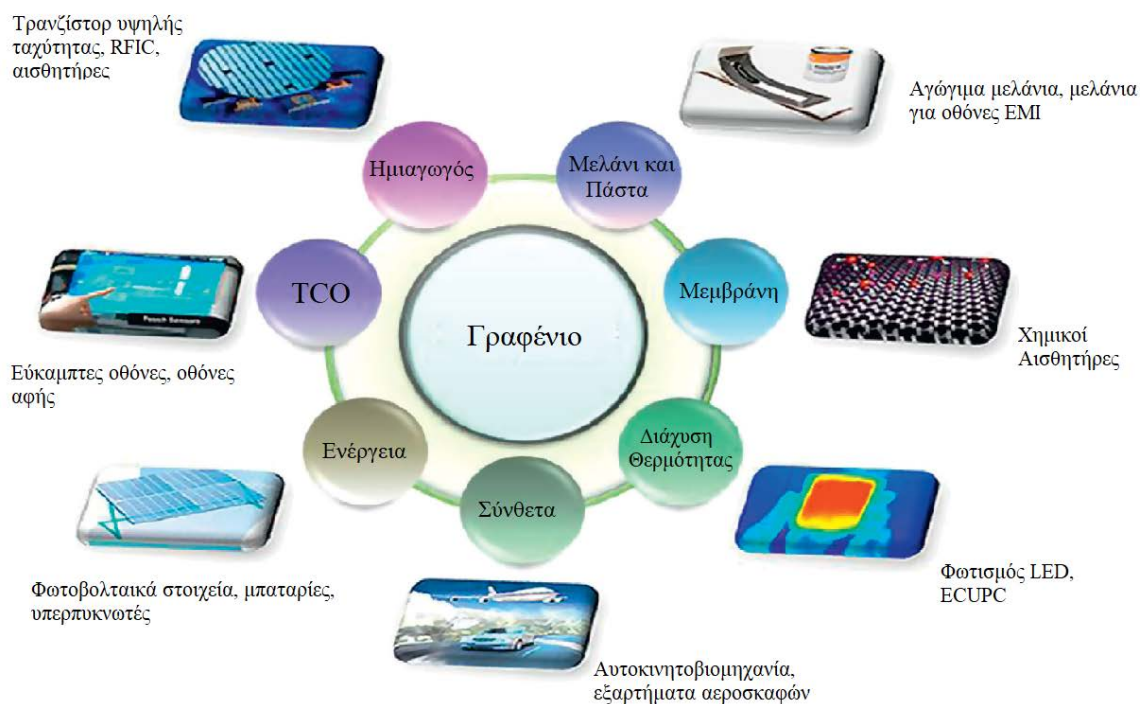
- Μήκος δεσμού C-C 1.42 Å
- Συντελεστής διαπερατότητας 97.7%

- Ενεργειακό χάσμα περίπου 0-0.25 eV
- Υψηλή κινητικότητα φορέων περίπου 200000 cm²/Vs

Με βάση λοιπόν τα παραπάνω μεγέθη το γραφένιο έχει τις εξής πιθανές εφαρμογές:

- Εφαρμογές ηλεκτρονικής
- Επεξεργασία φωτός
- Αποθήκευση ενέργεια και γεννήτριες
- Αισθητήρες
- Plasmonics
- Μετα-υλικά
- Βιομηχανικές και ιατρικές διεργασίες

Οι εφαρμογές αυτές θα αναλυθούν εκτενέστερα στη συνέχεια. Ιδιαίτερης σημασίας χρίζουν η δυνατότητα αποθήκευσης υδρογόνου σε θερμοκρασία δωματίου, η δημιουργία μιας πρωτοποριακής φορητής συσκευής αποθήκευσης ενέργειας, δηλαδή μιας νέας μπαταρίας (Chen et al., 2011) και η χρήση του γραφενίου σαν υλικό για τη κατασκευή ηλεκτροδίων (Atabaki et al., 2013).



Εικόνα 1: Εφαρμογές Γραφενίου (Hong, 2011)

Αρχικά, λοιπόν, αναφορικά με τις πιθανές εφαρμογές, το γραφένιο υπό τη μορφή λεπτού υμενίου μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν διάφανος αγωγός σε οργανικά (OPVs) και μη φωτοβολταϊκά στοιχεία, οργανικές (OLEDs) και μη (LEDs) διόδους εκπομπής φωτός, οθόνες αφής, έξυπνα παράθυρα, οθόνες υγρών κρυστάλλων και γενικότερα ευλύγιστα ηλεκτρονικά είδη (Bonaccorso et al., 2010). Αυτό καθίσταται δυνατό εξαιτίας της μοναδικής αντίστασης στρώματος του γραφενίου, της διαπερατότητάς του και του υψηλού συντελεστή απόκτησης φορτίου, ενώ για τις συγκεκριμένες εφαρμογές προτιμάται και μελλοντικά είναι στόχος η παρασκευή γραφενίου με χαμηλή ηλεκτρική αντίσταση και υψηλή συνάρτηση έργου



(Bundgaard et al.,2010). Χαρακτηριστικά όπως συνάρτηση έργου αντίστοιχη του χρυσού (4.7-4.9 eV), μικρή διεπιφανειακή αντίσταση με οργανικά υλικά, υψηλή κρυσταλλογραφική ποιότητα και βαλλιστική μεταφορά ηλεκτρονίων στη κλίμακα των μικρομέτρων (2.3 % απορρόφηση φωτός) διευκολύνουν με τη σειρά τους περαιτέρω αυτές τις εφαρμογές (Basu et al., 2014). Ύστερα, υπό τη μορφή λεπτού υμενίου το γραφένιο μπορεί να λειτουργήσει και σαν τρανζίστορ σε επίπεδες οθόνες μεγάλης έκτασης, σε κάρτες αναγνώρισης βάσει ραδιοσυχνοτήτων (RFIT) και σε έξυπνες κάρτες. Ακόμη, μπορεί να βρει χρήσεις σε κυψελίδες καυσίμου είτε αυτές είναι απλές, μικροβιακές κυψελίδες βιοκαυσίμου ή ενζυματικές κυψελίδες βιοκαυσίμου.

Άλλος ένας τομέας στον οποίο το γραφένιο μπορεί να φέρει μεγάλες αλλαγές είναι ο τομέας των πυκνωτών και των υπερπυκνωτών. Οι υπερπυκνωτές διαθέτουν υψηλή ενεργειακή πυκνότητα, εξαιρετική σταθερότητα μετά από πολλαπλούς κύκλους και ταχύτατες διεργασίες φόρτισης- εκφόρτισης και απαντώνται σε εμπορικές συσκευές που αποθηκεύουν ενέργεια με χρόνους απόκρισης από 10^{-2} έως 10^2 s (Kötz et al.,2000). Η χρήση τους είναι προτιμώμενη σε καταστάσεις όπου απαιτούνται υψηλά ποσά ενέργειας αλλά και ταχείες ενεργειακές αποκρίσεις καθώς μειώνουν τη λειτουργική πτώση τάσης όταν υπάρχει φορτίο και επεκτείνουν την ενεργειακή απόδοση και τη διάρκεια ζωής της μπαταρίας. Για το λόγο αυτό και οι υπερπυκνωτές αποτελούν καλό συμπλήρωμα των μπαταριών ιόντων λιθίου που χρησιμοποιούνται κατά πλειοψηφία. Χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες : τους ηλεκτροχημικούς πυκνωτές διπλού στρώματος (EDLCs) και τους ψευδοπυκνωτές. Στη περίπτωση των ηλεκτροχημικών πυκνωτών διπλού στρώματος λαμβάνει χώρα μια αμιγής ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ των ιόντων που έχουν συγκεντρωθεί στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη με το ηλεκτρόδιο να είναι κατασκευασμένο συνήθως από ενεργό άνθρακα. Υλικά με βάση τον άνθρακα χρησιμοποιούνται ευρέως σαν ηλεκτρόδια σε πυκνωτές διπλού στρώματος λόγω των εξαιρετικών τους φυσικοχημικών ιδιοτήτων (Spook et al., 2011). Στους πυκνωτές αυτού του τύπου είναι συχνή η χρήση δύο πορωδών ηλεκτροδίων τα οποία δεν έρχονται σε ηλεκτρική επαφή μέσω ενός πορώδους μέσου (Pandolfo et al.,2006, Stoller et al.,2008). Από την άλλη, στη περίπτωση των ψευδοπυκνωτών, τα ηλεκτρόνια εμπλέκονται σε ταχείες φαρανταϊκές αντιδράσεις και μεταφέρονται από η προς τις ζώνες σθένους της καθόδου της οξειδοαναγωγής ή της ανόδου του αντιδραστηρίου. Διάφορα οξειδία μεταβατικών μετάλλων και αγώγιμα πολυμερή έχουν χρησιμοποιηθεί δοκιμαστικά σαν ηλεκτρόδια σε ψευδοπυκνωτές εξαιτίας της μεγάλης ειδικής τους επιφάνειας, των αναστρέψιμων οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων και του π-συστήματος.

Μεγάλη πρόοδος μπορεί να σημειωθεί με τη χρήση του γραφενίου και στο τομέα της σπιντρονικής. Το γραφένιο συμπεριφέρεται εγγενώς σαν μια βαλβίδα spin, με δύο σιδηρομαγνητικές άκρες να χωρίζονται από ένα μη μαγνητικό πυρήνα. Συγκεκριμένα, το γραφένιο απαρτίζεται από ένα μονοατομικό πλέγμα ατόμων άνθρακα οργανωμένων σε ένα κυψελωτό πλέγμα. Μερικά από τα χαρακτηριστικά που διαθέτει το γραφένιο που το καθιστούν εξαιρετική εναλλακτική στο τομέα αυτό είναι τα εξής:

- Ρυθμιζόμενη μεταφορά spin σε θερμοκρασία δωματίου
- Μεγάλα μήκη διάχυσης spin
- Ασυνήθιστες δομές ζωνών Dirrac
- Πιθανότητα μεγάλης διάρκειας ζωής spin
- Προβλέψεις για μαγνητική και υπεραγώγιμη συμπεριφορά σε ντοπαρισμένο γραφένιο



- Μεγάλη ταχύτητα ηλεκτρονίων
- Εξαιρετική ευαισθησία επιφάνειας
- Σχέδια για υπολογισμούς βάσει spin στο γραφένιο

Μάλιστα, σε ενσωματωμένα κυκλώματα το γραφένιο παρουσιάζει υψηλή κινητικότητα φορέα και χαμηλό θόρυβο. Οι ιδιότητες αυτές, σε συνδυασμό μη ημι-μεταλλική γραμμική διάχυση ενέργειας, γραμμική πυκνότητα ηλεκτρονιακών καταστάσεων και μοναδική ηλεκτρονική δομή επιτρέπουν στο γραφένιο να χρησιμοποιηθεί ως κανάλι σε τρανζίστορ πεδίου εφέ αλλά και βαλλιστικά τρανζίστορ.

Ανάμεσα στις τεχνολογικές συσκευές που έχουν ήδη κατασκευαστεί με τη χρήση γραφενίου συναντά κανείς συσκευές για εφαρμογές ραδιοσυχνοτήτων όπως οπτικά διάφανους απορροφητές ευρυζωνικής σύνδεσης οι οποίοι λειτουργούν σε μήκος κύματος της τάξεως του mm στοιβάζοντας υποστρώματα χαλαζία που φέρουν γραφένιο σε μια γειωμένη πλάκα (Wu et al., 2014). Επίσης, απαντώνται νανοκεραίες οι οποίες είναι λειτουργικές ακόμη και σε μήκος κύματος της τάξης των mm και δύνανται να μεταδώσουν ασύρματα δίκτυα ταχύτητας terabit ανά δευτερόλεπτο σε έξυπνα κινητά και ηλεκτρονικούς υπολογιστές (Brian et al., 2014). Ακόμη και σε συσκευές ευρέως χρησιμοποιούμενες στη καθημερινή ζωή όπως ηχεία, βομβητές, ακουστικά, μετατροπείς υπερήχων και μικρόφωνα το γραφένιο μπορεί να λειτουργήσει σαν μετατροπέας ήχου και να βελτιώσει το βάρος και την απόδοση των παλαιότερων συσκευών (Tian et al., 2012). Τέλος, το γραφένιο μπορεί να λειτουργήσει και σαν αισθητήρας είτε ηλεκτροχημικός έχοντας χαμηλό κόστος, υψηλή καταλυτική δυνατότητα και καλή σταθερότητα (C. Shan et al., 2009, C. Shan et al., 2009, Zhou et al., 2009, Kang et al., 2009), είτε σαν αισθητήρας αερίων έχοντας υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και χαμηλό θόρυβο (Schedin et al., 2007), ή σαν βιοαισθητήρας λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας, των καλών ηλεκτρικών και θερμικών ιδιοτήτων και της βιοσυμβατότητας του γραφενίου.

Ύστερα, είναι ήδη εδραιωμένο ότι η ενσωμάτωση καλά διασκορπισμένων φύλλων γραφενίου σε πολυμερή νανοσύνθετα και υβρίδια γραφενίου-νανομετάλλων-πολυμερών έχει ως αποτέλεσμα τη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων (Ramanathan et al., 2008) αλλά ακόμη και σε εξαιρετικά μικρά ποσοστά πλήρωσης επηρεάζει θετικά τη τελική ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, τα στοιχειώδη χαρακτηριστικά αεροηλεκτρονικού και διαστημικού εξοπλισμού αλλά και εφαρμογές της εσωτερικής κρατικής ασφάλειας. Μερικές από τις εφαρμογές των συνθέτων του γραφενίου και των γραφενικών μελανιών είναι οι εξής :

- Επιστρώσεις δεξαμενών καυσίμων
- Πολυμερή με δυνατότητες EMI ή RFI θωράκισης
- Σύνθετα αυτοκινητοβιομηχανίας
- Ηλεκτρονικά περιβλήματα
- Φωτονικά σύνθετα
- Αεροδιαστημικά σύνθετα και θωράκιση EMI
- Διασκορπιστές θερμότητας σε ηλεκτρικές συσκευές
- Αθλητικά αγαθά

Η επίστρωση και η τοποθέτηση των μελανιών αυτών μπορεί να επιτευχθεί με περιδίνηση (Eda et al., 2008), με ψεκασμό της επίστρωσης (Blake et al., 2008) και εκτύπωση οθόνης (Qian et al., 2009). Στη διαδικασία κατασκευής ηλεκτρονικών και οπτοηλεκτρονικών συσκευών ιδιαίτερα χρήσιμοι μπορούν να φανούν και οι εκτυπωτές ψεκασμού μελάνης



(Torrise et al.,2012). Επιπλέον, τα κεραμικά σύνθετα του γραφενίου διαθέτουν αρκετά πλεονεκτήματα σε σχέση με τα αντίστοιχα σύνθετα κατασκευασμένα με νανοσωλήνες άνθρακα όπως το χαμηλότερο κόστος, η μεγαλύτερη εμπορική διαθεσιμότητα του γραφενίου και οι λιγότερο αυστηρές διαδικασίες παραγωγής και επεξεργασίας. Για τους παραπάνω λόγους τα σύνθετα αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πεδία σχετικά με τριβή και φθορά, όπως τα εξαρτήματα ενός κινητήρα και τα ρουλεμάν και τα εργαλεία κοπής σε μεταλλουργικές διεργασίες. Απ'την άλλη, φωτονικά κεραμικά σύνθετα του γραφενίου είναι ιδιαίτερα χρήσιμα στο κλάδο της επικοινωνίας, σε βιοιατρικά όργανα, σε χημικές αναλύσεις, σε φασματοσκοπικές τεχνικές, στην ηλεκτροπτική δειγματοληψία, στη μικροσκοπία αλλά και στη χειρουργική.

Αυτές είναι μόνο μερικές από τις σημαντικότερες πιθανές εφαρμογές του γραφενίου. Ενδεικτικά μπορεί να αναφέρει κανείς και μερικές λιγότερο διαδεδομένες όπως:

- Οθόνες υγρών κρυστάλλων, καθώς το γραφένιο διαθέτει υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και εξαιρετική εκτομπή σε συχνότητες THz (B. Wu et al., 2014, S. Wu et al., 2013, S. Wu et al., 2013) ενώ μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε ηλεκτρόδια με χαμηλή αντίσταση, υψηλή διαπερατότητα και υψηλή χημική σταθερότητα (Blake et al.,2008)
- Κβαντικές τελείες γραφενίου (GQDs) με μέγεθος κάτω από 10 nm σε όλες τις διαστάσεις
- Πολλαπλασιαστές συχνότητας
- Οπτικούς ρυθμιστές
- Ανιχνευτές υπέρυθρου φωτός
- Φωτοανιχνευτές γραφενίου δηλαδή τηλεχειριστήρια, τηλεοράσεις, συσκευές αναπαραγωγής DVD (Saleh and Teich,2007) καθώς το γραφένιο απορροφά από το υπεριώδες έως THz (Dawlaty et al.,2008, Wright et al., 2009) οπότε μπορούν να λειτουργούν σε ευρύ μήκος κύματος και με εξαιρετικές ταχύτητες λόγω της κινητικότητας φορέα του γραφενίου (Saleh and Teich,2007)
- Πιεζοηλεκτρικές συσκευές και συγκεκριμένα σαν αισθητήρας για έλεγχο σε συσκευές στη νανοκλίμακα (Ong et al., 2012)
- Φίλτρα νερού

Συμπερασματικά, οι παρούσες προκλήσεις σε νανοϋλικά με βάση το γραφένιο εστιάζονται στη σύνθεση του γραφενίου, το χημικό χαρακτηρισμό του, τη παρασκευή των τελικών προϊόντων και τη δημιουργία επιθυμητού ενεργειακού χάσματος με μια ελεγχόμενη και πρακτική διαδικασία, κάτι που παραμένει μεγάλη πρόκληση.

Ενότητα 2: Εφαρμογές και Χρήσεις του Οξειδίου του Γραφενίου

Αρχικά, το οξείδιο του γραφενίου είναι ένα μονοατομικό πολυστρωματικό υλικό το οποίο αποτελείται από άτομα άνθρακα, υδρογόνου και οξυγόνου που προκύπτουν από την οξείδωση γραφενικών κρυστάλλων (Stergiou et al.,2014). Ειδικότερα, έχουν προταθεί διάφορα δομικά μοντέλα (Hofmann & Holst, 1939, Ruess, 1947, Sholz & Boehm,1969, Nakajima & Matsuo, 1994) με αυτό του Lorf (Lorf et al., 1998) να επικρατεί. Το μοντέλο αυτό διαχωρίζει δύο περιοχές στο GO: μια αρωματική περιοχή με μη οξειδωμένους δακτυλίους βενζολίου και περιοχές με οξειδωμένους εξαμελείς αλειφατικούς δακτυλίους που έχουν εποξειδικές και υδροξυλικές ομάδες και στις δύο μεριές του μονοστρώματος. Μείζωνος σημασίας είναι η



ελαφρώς παραμορφωμένη διαμόρφωση των υδροξυλωμένων ανθρακικών κέντρων που έχει ως αποτέλεσμα τη πτύχωση των στρωμάτων και, κατά συνέπεια, την αύξηση της απόστασης μεταξύ των επιπέδων του πλέγματος. Το πλέγμα τερματίζει με υδροξυλομάδες ή καρβοξυλομάδες. Μπορεί να αναχθεί μερικώς προς γραφένιο με την αφαίρεση των οξυγονούχων ομάδων και με την επαναφορά μια συζευγμένης δομής. Το οξείδιο του γραφενίου έχει δύο σημαντικά χαρακτηριστικά. Απ'τη μία, μπορεί να παραχθεί χρησιμοποιώντας γραφίτη ως πρώτη ύλη ο οποίος είναι χαμηλός σε κόστος και με οικονομικά συμφέρουσες χημικές μεθόδους με υψηλή απόδοση παραγωγής. Απ'την άλλη, είναι ιδιαίτερα υδρόφιλο και μπορεί να σχηματίσει σταθερά υδαρή κolloειδή για τη διευκόλυνση του σχηματισμού μακροσκοπικών δομών με απλές και οικονομικές διεργασίες διαλύματος. Αναφορικά με τις ηλεκτρικές ιδιότητες του GO, τα ηλεκτρόνια συμπεριφέρονται σαν αβαρή σωματίδια στο γραφενικό πλέγμα, ταξιδεύοντας με ταχύτητες περίπου 10^6 m s^{-1} , που αντιστοιχεί σε αγωγιμότητα επιπέδου περίπου 20000 S cm^{-1} (Wei & Kivioja, 2013) και εγγενές όριο κινητικότητας $2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, αισθητά υψηλότερο από οποιοδήποτε αγωγό πυριτίου (Chen et al., 2008). Λόγω της διατάραξης του sp^2 δεσμικού δικτύου η αγωγιμότητα του GO με λόγο C/O 2:1 είναι αρκετά μικρή, στο επίπεδο μερικών $\mu\text{S cm}^{-1}$ (Machado & Serp, 2012, Punct et al., 2013), γι'αυτό και συχνά το GO όπως θα αναλυθεί και στη συνέχεια χαρακτηρίζεται ως μονωτής. Η αφαίρεση των ατόμων οξυγόνου με αναγωγή μπορεί να επαναφέρει την αγωγιμότητα σε μεγάλο βαθμό, μέχρι 5880 S cm^{-1} (J. Zhang et al., 2013). Η αφαίρεση αυτή μπορεί να αυξήσει αισθητά και τη χωρητικότητα σε επίπεδα άρτιου γραφίτη ή γραφενίου (περίπου $100\text{-}300 \text{ F g}^{-1}$) (Kuila et al., 2013). Τέλος, το GO παρουσιάζει υψηλή οξύτητα με pH 4.5 σε υδατικά μέσα σε συγκέντρωση 0.1 mg mL^{-1} (Yang et al., 2009).

Έπειτα, η σύνθεση του οξειδίου του γραφενίου μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάφορους τρόπους. Μία από τις κύριες μεθόδους παραγωγής έγκειται στην οξείδωση γραφίτη με ένα διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου σε θεικό οξύ (Hummers et al., 1958). Η οξείδωση συνήθως δεν είναι πλήρης με τα μη οξειδωμένα κομμάτια γραφενίου να είναι κομμάτι της δομής του GO, περίπου 50% των ατόμων άνθρακα διατηρούν τον sp^2 υβριδισμό τους (Kim et al., 2012). Τα τελευταία χρόνια για την αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου χρησιμοποιείται η υδραζίνη (Gilje et al., 2007) ενώ άλλες εναλλακτικές περιλαμβάνουν: NaBH_4 (Lightcap et al., 2013), ασκορβικό οξύ (Fernández – Merino et al., 2010) και HI (Moon et al., 2010). Η αποτελεσματικότητα των αναγωγικών παραγόντων εξαρτάται από δύο βασικές παραμέτρους: το λόγο C/O του τελικού ανηγμένου οξειδίου και την ηλεκτρική του αγωγιμότητα. Σε εφαρμογές που η ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι υψίστης σημασίας πρέπει αρχικά να γίνει αναγωγή στην ανηγμένη μορφή, η οποία δε προκαλεί φθορά στο ανθρακικό πλέγμα και, στη συνέχεια, ανόπτηση σε θερμοκρασία $900\text{-}1100^\circ\text{C}$ για αφαίρεση των υπολειπόμενων ατόμων οξυγόνου και αναδιαμόρφωση του πλέγματος και δημιουργία καναλιών μεταφοράς ιόντων. Καθότι το μεγαλύτερο ποσοστό οξυγόνου έχει αφαιρεθεί κατά τη χημική αναγωγή, η ανόπτηση δεν έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ατελειών αλλά την αφαίρεση του οξυγόνου από τις ήδη υπάρχουσες. Παρά τις εξαιρετικές του ιδιότητες το οξείδιο του γραφενίου είναι κακός αγωγός με τη θερμική, χημική και φωτεινή όμως κατεργασία να μπορεί να επαναφέρει επί το πλείστον τις ιδιότητες του περίφημου καθαρού γραφενίου. Ωστόσο, η θερμική κατεργασία το καθιστά ακατάλληλο συνήθως για εφαρμογές στις οποίες απαιτείται υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Παράλληλα, όμως, η δημιουργία οπών στην επιφάνεια και κατ'επέκταση καναλιών για τη μεταφορά ιόντων το εντάσσουν στα υλικά κατασκευής ηλεκτροδίων σε μπαταρίες ιόντων λιθίου και υπερπυκνωτές. Αξίζει να αναφερθεί ότι και το οξείδιο του γραφίτη μπορεί να μετατραπεί σε οξείδιο του γραφενίου χρησιμοποιώντας υπερήχους, ανάδευση ή συνδυασμό



αυτών. Μάλιστα, σε μια εναλλακτική μέθοδο επιλέγεται η προσθήκη δωδεκακυλαμίνης στο οξείδιο του γραφίτη (Feicht et al., 2014). Η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση του δωδεκακυλαμινίου σε όξινα μέσα διευκολύνει την απομόνωση ξεχωριστών στρωμάτων GO αλλά το οξείδιο που παράγεται είναι ελαφρώς διαφορετικό καθώς έχει συντεθεί ήδη ένα σύνθετο με την ένωση του αμμωνίου. Σε όλους τους παραπάνω τρόπους σύνθεσης η διενέργεια των αντιδράσεων σε θερμοκρασίες 0-10°C έχει ως αποτέλεσμα τη παραγωγή GO με ελάχιστες ατέλειες, το οποίο με αναγωγή μπορεί να μετατραπεί σε σχεδόν άρτιο γραφένιο (Eigle, Dotzer et al., 2013). Στη περίπτωση που απαιτείται παραγωγή φύλλων γραφενίου μεγάλης έκτασης αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί με επιλεκτική ενεργοποίηση γραφίτη (S. Bae et al., 2010), υπερήχους εντός θειικού οξέος (Su et al., 2009) ή τροποποιημένες διαλυτοθερμικές μεθόδους που δε περιλαμβάνουν υπερήχους (M. Zhou, Wang et al., 2010).

Ύστερα, από το οξείδιο του γραφενίου μπορεί να παραχθεί και ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου το οποίο είναι με τη σειρά του χρήσιμο σε διάφορες εφαρμογές. Αυτό μπορεί να πραγματοποιηθεί με τους εξής τρόπους:

- Με κατεργασία του οξειδίου του γραφενίου με ένυδρη υδραζίνη και διατηρώντας το διάλυμα σε θερμοκρασία 100°C για 24h
- Με έκθεση του οξειδίου του γραφενίου σε πλάσμα υδρογόνου για μερικά δευτερόλεπτα
- Με έκθεση του γραφενίου σε κάποια μορφή έντονου παλμικού φωτός όπως αυτή που παράγουν οι xenon flashtubes
- Με θέρμανση του οξειδίου του γραφενίου σε απεσταγμένο νερό σε ποικίλες θερμοκρασίες για διάφορα χρονικά διαστήματα
- Με συνδυασμό του οξειδίου του γραφενίου με ένα διογκωτικό αναγωγικό παράγοντα όπως η ουρία και στη συνέχεια θέρμανση του διαλύματος, ώστε η ουρία να απελευθερώσει αναγωγικά αέρια, ακολουθούμενη από ψύξη
- Με απευθείας θέρμανση του οξειδίου του γραφενίου σε πολύ υψηλά επίπεδα σε κλίβανο
- Με γραμμική βολταμετρία σάρωσης

Η ηλεκτροχημική αναγωγή είναι μια ιδιαίτερα ελκυστική και οικολογική μέθοδος αλλά περιορίζεται από το γεγονός ότι μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο στην επιφάνεια του αρνητικά φορτισμένου ηλεκτροδίου και όχι στο διάλυμα (Zhou et al., 2009, Shao et al., 2010, Ambrosi & Pumera, 2013). Ωστόσο, είναι αποδοτική για την αναγωγή και παραγωγή πρακτικά λεπτών μεμβρανών στην επιφάνεια του συλλέκτη που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν ηλεκτρόδια σε μπαταρίες και υπερπυκνωτές.

Τόσο το οξείδιο του γραφενίου όσο και η ανηγμένη μορφή του πολλές φορές απαιτούν επιφανειακή τροποποίηση ώστε να μπορούν να αντιδράσουν με τις επιθυμητές ενώσεις, με ομοιοπολική κατεργασία μάλιστα οι οξυγονούχες λειτουργικές ομάδες, είτε καρβοξυλικά οξέα στις άκρες είτε εποξικές/ υδροξυλομάδες στο βασικό επίπεδο, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για αλλαγή της επιφανειακής δραστηριότητας. Ακόμη και χωρίς τη τροποποίηση αυτή το οξείδιο του γραφενίου έχει ορισμένες εξαιρετικές ιδιότητες όπως την εύκολη διασπορά του σε νερό και άλλους οργανικούς διαλύτες. Η ιδιότητα αυτή είναι ιδιαίτερα χρήσιμη σε αναμίξεις με κεραμικές ή πολυμερικές μήτρες που συνηθίζονται για βελτίωση ηλεκτρικών ή μηχανικών χαρακτηριστικών. Όταν νιφάδες GO ενσωματώνονται σε μια πολυμερική μήτρα οι δείκτες G' και G'' αυξάνονται με την αύξηση του περιεχομένου σε GO, κάτι που καταδεικνύει ενίσχυση του πολυμερούς. Ωστόσο, η ακριβής αναλογία σε GO έχει μεγάλη σημασία και προτιμάται



αναλογία της τάξεως του 10^4 (Young et al., 2012, Gong et al., 2012, Liang et al., 2009, Moazzami Gudarzi & Sharif, 2012, Yousefi et al., 2013, Ahmed & Rordrigues, 2013). Αντίστοιχα η τιμή του ιξώδους μιας πολυμερικής μήτρας επίσης αυξάνεται με τη προσθήκη GO (Vallés et al., 2014). Επειδή όμως το οξειδίο του γραφενίου είναι ηλεκτρικός μονωτής απαιτείται σε ορισμένες περιπτώσεις μια πρώτη τροποποίηση, ενώ μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη κατασκευή μνημονικών συσκευών αντικαθιστώντας άλλα λεπτά οξειδία (Lerf et al., 1998). Για οπτοηλεκτρονικές συσκευές, βιοσυσκευές και για υλικά φορείς φαρμάκων είναι δυνατή η αντικατάσταση των αμινών του οξειδίου του γραφενίου με στόχο την αύξηση της διασποράς του σε οργανικούς διαλύτες. Έχει συνάμα αποδειχθεί ότι πρωτοταγείς αμίνες τροποποιημένες με πορφυρία και δευτεροταγείς αμίνες τροποποιημένες με φουλερένια μπορούν να συνδεθούν στο οξειδίο του γραφενίου και να βελτιώσουν την οπτική του συμπεριφορά. Αξίζει να αναφέρει κανείς ότι το GO είναι ένα υλικό Kerr, δύναται δηλαδή να αλλάξει δείκτη διάθλασης υπό εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο (Shen et al., 2014).

Βάσει των παραπάνω χαρακτηριστικών είναι έκδηλη η συμβολή που δύναται να έχει το οξειδίο του γραφενίου στην ανηγμένη ή μη μορφή του σε διάφορες εφαρμογές. Ένας από τους κύριους τομείς όπου το οξειδίο του γραφενίου αναμένεται να χρησιμοποιηθεί είναι η παραγωγή διάφανων αγωγίμων φιλμ μετά τη πρόσδεση του σε οποιοδήποτε υπόστρωμα. Τέτοιου είδους επικαλύψεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ευλύγιστες ηλεκτρονικές συσκευές, φωτοβολταϊκά συστήματα προς αντικατάσταση του ITO (indium tin oxide), συσκευές υγρών κρυστάλλων, χημικούς αισθητήρες και οθόνες αφής. Μάλιστα, σε μικρές συγκεντρώσεις GO, η ευθυγράμμιση GO υγρών κρυστάλλων μπορεί να ελεγχθεί εφαρμόζοντας αδύναμα ηλεκτρικά πεδία. Χωρίς αναγωγή, το GO μπορεί να χρησιμοποιηθεί και στη κατασκευή τρανζίστορ πεδίου εφέ. Η ηλεκτρονική του δομή εξαρτάται από το περιεχόμενο οξυγόνου ανάμεσα στα στρώματα κάτι που μπορεί να ελεγχθεί με το χρόνο οξειδωσης κατά τη σύνθεση, με το ενεργειακό χάσμα να κυμαίνεται από 1.7 έως 2.1 eV (Gilje et al., 2007). Οι συσκευές αυτές εμφανίζουν συμπεριφορά ημιαγωγού p-τύπου στον αέρα και αμφοπολική υπό κενό, εξαιτίας της απομάκρυνσης οξυγονούχων ομάδων και νερού από το GO (Jeong et al., 2009). Το GO εμφανίζει πολύ σταθερή χωρητικότητα χωρίς διηλεκτρική διασκόρπιση μέχρι το 1 MHz και σχετική διαπερατότητα περίπου 5 σε θερμοκρασία δωματίου (Lee et al., 2012).

Επιπρόσθετα, η ιδιότητα του οξειδίου του γραφενίου να αποθηκεύει υδρογόνο μπορεί μελλοντικά να αποβεί ιδιαίτερα χρήσιμη στην αποθήκευση καυσίμου υδρογόνου σε υβριδικά αυτοκίνητα. Εκτός από την αποθήκευση του υδρογόνου όμως το GO μπορεί να συμβάλει και στην ανίχνευσή του καθώς αντιδρά διαφορετικά ανάλογα με το βαθμό αναγωγής (J. Zhang et al., 2013). Ειδικότερα, διακοσμείται με ευγενή μέταλλα ή νανοσωματίδια οξειδίων μετάλλων (Tan et al., 2013) όπως παλλάδιο (Du et al., 2014, B. H. Hong, 2011), οξειδίο κασσιτέρου (Russo et al., 2012), διοξείδιο τιτανίου (Dutta et al., 2015), οξειδίο ψευδαργύρου (Anand et al., 2014) ή σύνθετα συστήματα (Esfandiar et al., 2012, Esfandiar et al., 2014). Επιπλέον, πέρα από αποθήκευση και ανίχνευση, GO με κατάλληλο βαθμό οξειδωσης μπορεί να καταλύσει διάσπαση νερού υπό υπεριώδες φως ή ορατή ακτινοβολία για σταθερή παραγωγή υδρογόνου (Hagiwara et al., 2008). Νανοςύνθετα υλικά του GO μπορούν μάλιστα να χρησιμοποιηθούν για μεγάλη χωρητικότητα και σε άλλες συσκευές αποθήκευσης ενέργειας όπως μπαταρίες ιόντων λιθίου. Παρότι έχουν σημειωθεί σημαντικές βελτιώσεις στις μπαταρίες αυτές από την είσοδό τους στην αγορά στις αρχές της δεκαετίας του 90, εντούτοις ελάχιστες καινοτομίες παρατηρούνται στα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου. Το πιο σύνηθες υλικό για την



άνοδο είναι ο γραφίτης ενώ για τη κάθοδο τα εξής οξείδια: LiCoO , LiCoO_2 και LCO . Ο άνυδρος ηλεκτρολύτης συνήθως απαρτίζεται από άλατα λιθίου όπως LiPF_6 διαλυμένα σε ένα μίγμα πολικών οργανικών διαλυτών όπως EC και DMC. Η λειτουργία τους έγκειται εν γένει σε μετατροπή της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική μέσω ελεγχόμενων θερμοδυναμικά συμφέρουσων χημικών αντιδράσεων. Οι αντιδράσεις αυτές πρέπει να είναι εξαιρετικά αντιστρεπτές και επαναλήψιμες για εκατοντάδες κύκλους χωρίς αισθητή υποβάθμιση ή αλλαγή στο υλικό, κάτι στο οποίο συνεισφέρει σε μεγάλο βαθμό ο σχεδιασμός της ανόδου ως επιφάνεια με χαμηλή ιοντική πρόσβαση. Το πυρίτιο αποτελεί ένα εξαιρετικό υλικό για τη κατασκευή συνθέτων με ανηγμένο GO σαν υλικό ανόδου καθώς είναι οικονομικό, σε αφθονία και διαθέτει την υψηλότερη καταγεγραμμένη βαρυμετρική χωρητικότητα. Τα ηλεκτρόδια με ανηγμένο GO παρουσιάζουν μεγάλη σταθερότητα αλλά σχετικά μικρή χωρητικότητα ($200\text{--}300 \text{ F g}^{-1}$), κάτι αναμενόμενο αφού ο κύριος μηχανισμός αποθήκευσης είναι ο μηχανισμός EDLC. Η χωρητικότητα αυτή αλλά και ο ρυθμός φόρτισης-εκφόρτισης, η σταθερότητα σε υψηλές τάσεις και ο κύκλος ζωής μπορούν να βελτιωθούν με το ντοπάρισμα του ανηγμένου GO με πολυμερή ή οξείδια μετάλλων όπως το MnO_2 (B. Liu et al., 2013, Yan et al., 2010). Το συγκεκριμένο οξείδιο ξεχωρίζει ανάμεσα στα οξείδια των μεταβατικών μετάλλων καθώς βρίσκεται σε αφθονία στο περιβάλλον, είναι οικονομικό και ασφαλές. Από τη φύση του διακρίνεται από χαμηλή ειδική χωρητικότητα, εξαιτίας χαμηλής ηλεκτρικής αγωγιμότητας, και χαμηλή ειδική επιφάνεια χαρακτηριστικά τα οποία εμφανίζουν αισθητή βελτίωση σε ένα σύνθετο με ανηγμένο GO καθώς προστατεύεται η νανοδομή του. Ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα του MnO_2 είναι η δυνατότητα παραγωγής νανοϋλικών διαφόρων μορφολογιών όπως νανοκαλώδια, νανοστρώματα, βελλονοειδείς και σφαιροειδείς μορφολογίες. Μια από τις μεθόδους παραγωγής των νανοϋλικών αυτών είναι η αυτοσυναρμογή (Feng et al., 2014). Συγκεκριμένα, με ηλεκτροχημικούς υπολογισμούς υπό πυκνότητα ρεύματος 1.0 A g^{-1} μια νανοσφαίρα λουλουδιού παρουσίασε υψηλότερη χωρητικότητα (405 F g^{-1}) σε σχέση με ένα νανοςύρμα (318 F g^{-1}). Σε χαμηλότερη πυκνότητα ρεύματος 0.2 A g^{-1} η ειδική χωρητικότητα της νανοσφαίρας λουλουδιού αυξήθηκε στα 510 F g^{-1} . Η μορφολογία αυτή παρουσίασε επίσης μεγαλύτερη κυκλική σταθερότητα σε σχέση με το νανοςύρμα καθώς μετά 1000 κύκλους σε 1 A g^{-1} καταγράφηκε χωρητικότητα περίπου 350 F g^{-1} , ποσοστό παρακράτησης δηλαδή περίπου 86%. Εκτός από τις μπαταρίες ιόντων λιθίου το GO μπορεί να χρησιμοποιηθεί και στη κατασκευή κυψελίδων καυσίμου και συγκεκριμένα για το σχεδιασμό καθόδων, καθώς η περίσσια οξυγονούχων ομάδων διευκολύνει τη προσρόφηση και την ακόλουθη αναγωγή του O_2 . Μάλιστα, το GO αναμεμιγμένο με νανοσωλήνες άνθρακα μπορεί να αποτελέσει υλικό καθόδου με έναν απρωτικό υδατικό ηλεκτρολύτη σε υβριδικές μπαταρίες λιθίου αέρα (K. Wang et al, 2010). Αναφορικά με τις προαναφερθείσες μέγιστες ειδικές χωρητικότητες, για το μεν μονοστρωματικό γραφένιο υπολογίζεται περίπου στα 550 F g^{-1} (Zhai et al., 2011), για το δε GO ύστερα από θερμική κατεργασία (ανόπτηση στους 200°C) στα 315 F g^{-1} (Ye et al., 2012), ενώ για ανηγμένο με υδραζίνη GO στα 205 F g^{-1} (Y. Wang et al., 2009).

Επίσης, δεδομένου ότι το οξείδιο του γραφένιου είναι ένα φθορίζον υλικό, μπορεί να χρησιμεύσει σε εφαρμογές βιοαισθητήρων για έγκαιρη διάγνωση ασθενειών, για υποβοήθηση στην εύρεση θεραπειών για τον καρκίνο συμπεριλαμβανομένου φωτοθερμικής και φωτοδυναμικής θεραπείας και για τον εντοπισμό βιολογικά σχετικών μορίων. Τα μόρια αυτά περιλαμβάνουν DNA (Liu et al., 2013, B. Liu et al., 2013), πρωτεΐνες (Wang et al., 2010), θρομβίνη (Lu et al., 2009), πολυνοτοπαμίνη (Chen et al., 2011), ιούς (Kumar et al., 2015) ενώ οι αισθητήρες ορισμένες φορές χρησιμοποιούνται απλά για απεικόνιση ζωντανών κυττάρων (Shi et al., 2015) ή του εσωτερικού των κυττάρων (Peng et al., 2010). Κατά κανόνα, ένα



δραστικό μόριο το οποίο φέρει μια φθορίζουσα ομάδα ροφάται σε επιφάνειες GO με μη ομοιοπολικούς δεσμούς. Όταν ανιχνεύσει τη παρουσία του μορίου στόχου το δραστικό μόριο αποσυνδέεται από την επιφάνεια GO, ανακτά το φθορισμό του και επιτρέπει την αναγνώριση του στόχου και τυχόν ποσοτικοποίηση (Liu et al., 2013). Εκτός από τις εφαρμογές αυτές, το οξείδιο του γραφενίου στο κλάδο της βιοιατρικής χρησιμοποιείται κυρίως σε συστήματα διανομής φαρμάκων (Sun et al., 2008). Συγκεκριμένα, τροποποιημένο νανοοξείδιο του γραφενίου εντοπίζεται σε αρκετές μελέτες σχετικές με στοχευμένη διανομή αντικαρκινικών φαρμάκων. Εκτός από βιοαισθητήρες, το GO μπορεί να χρησιμεύσει και σαν υλικό ανίχνευσης σε αισθητήρες αερίων και συγκεκριμένα αέρια δότες ηλεκτρονίων, όπως αλκοόλες και αμμωνία (Toda et al., 2015).

Όπως και το γραφένιο νωρίτερα, έτσι και το οξείδιο του μπορεί να λάβει μέρος σε διεργασίες καθαρισμού νερού ή ανίχνευσης υγρασίας (Toda et al., 2015). Τα χαρακτηριστικά που το καθιστούν κατάλληλο για υλικό μεμβρανών είναι τα εξής:

- Εύκολος σχηματισμός μεμβρανών τόσο χωρίς στήριξη όσο και σαν σύνθετο
- Καλή διαλυτότητα στο νερό
- Ελεγχόμενο μέγεθος
- Μηχανική πόρων
- Εκτεταμένη ενεργοποίηση επιφάνειας και άκρων

Ειδικότερα, η διόγκωση των δομών του οξειδίου του γραφενίου δημιουργεί μια διαδρομή διείσδυσης για το νερό ανάμεσα στα μεμονωμένα στρώματα του οξειδίου (Boehm et al., 1961). Ενδεικτικά, η διαστρωματική απόσταση σε ξηρό οξείδιο Hummers γραφίτη είναι 6.35 Å ενώ σε νερό αυξάνεται στα 11.6 Å. Ο ρυθμός διαπερατότητας των μεμβρανών είναι 0.1 mg/min/cm² και ο ρυθμός διάχυσης του νερού 1 cm/h. Μάλιστα, το οξείδιο μπορεί να λειτουργήσει και ως μεμβράνη εναλλαγής κατιόντων σε διαλύματα KCl, HCl, CaCl₂, MgCl₂ και BaCl₂. Συγκριτικά, το φιλμ του οξειδίου του γραφενίου είναι 500 φορές λεπτότερο από το καλύτερο εμπορικά διαθέσιμο φίλτρο, περίπου 1000 φορές δυνατότερο από το ατσάλι αλλά η διαπερατότητα του είναι περίπου 100 φορές μεγαλύτερη σε σχέση με τη πιο ανταγωνιστική εμπορικά μεμβράνη (Joshi et al., 2014). Έτσι, υπό ξηρές συνθήκες, τα πολυστρωματικά φιλμ του οξειδίου είναι οπτικά διάφανα και αδιαπέραστα και επιτρέπουν το πέρασμα σωματιδίων ορισμένου μεγέθους μόνο μετά την έκθεση σε νερό. Τέλος, το οξείδιο του γραφενίου μπορεί εύκολα να αναμειχθεί με πληθώρα πολυμερών συνθέτοντας νανοςύνθετα και βελτιώνοντας σε μεγάλο βαθμό τα χαρακτηριστικά του αρχικού πολυμερούς, ανάμεσα σε αυτά το μέτρο ελαστικότητας, η αντοχή σε εφελκυσμό, η ηλεκτρική αγωγιμότητα και η θερμική σταθερότητα.

Αναφορικά με τη κυτταροτοξικότητα του GO, το οξείδιο παρουσιάζει ουσιώδη διαπερατότητα της κυτταρικής μεμβράνης και σχετικά χαμηλή τοξικότητα σε κυτταρικές αναλύσεις και *in vivo*. Συγκεκριμένα, στα κύτταρα το GO μπορεί να αλληλοεπιδράσει με υδρόφοβες, θετικά φορτισμένες και αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες, όπως μεμβράνες, πρωτεΐνες και νουκλεϊκά οξέα, προκαλώντας έτσι τοξικότητα. Η τοξικότητα αυτή είναι συνήθως περιορισμένη σε χαμηλές συγκεντρώσεις GO ($\leq 10 \mu\text{g ml}^{-1}$). Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις η τοξικότητα εξαρτάται από το μέγεθος του GO, το περιεχόμενο σε οξυγόνο, τη φόρτιση της επιφάνειας και τυχόν συσσωμάτωση. Για παράδειγμα τοξικές επιδράσεις του GO έχουν παρατηρηθεί σε:



- Ανθρώπινα ινοβλαστοκύτταρα (HDF) ($>50 \mu\text{g mL}^{-1}$) μειώνοντας τη προσκόλληση των κυττάρων και προκαλώντας απόπτωση, για GO παρασκευασμένο με μέθοδο Hummers (Wang et al., 2011)
- Ανθρώπινη κυτταρική σειρά καρκινώματος του πνεύμονα (A549) αυξάνοντας ανάλογα με τη συγκέντρωση το ποσοστό των δραστικών οξυγονούχων ομάδων (ROS), για GO παρασκευασμένο με μέθοδο Hummers κλασματοποιημένο κατά μέγεθος (Chang et al., 2011)
- Ερυθρά αιμοσφαίρια (RBCs) ($>25 \mu\text{g mL}^{-1}$) προκαλώντας αιμόλυση, για GO παρασκευασμένο με μέθοδο Hummers υποβαλλόμενο σε υπερήχους για απόκτηση GO διαφορετικών μεγεθών (Liao et al., 2011)
- Ινοβλάστες ανθρώπινου δέρματος ($\geq 12.5 \mu\text{g mL}^{-1}$) μειώνοντας τη βιωσιμότητα των κυττάρων, για GO παρασκευασμένο με μέθοδο Hummers υποβαλλόμενο σε υπερήχους για απόκτηση GO διαφορετικών μεγεθών (Liao et al., 2011)

Συμπερασματικά, ο κλάδος του οξειδίου του γραφενίου αντιμετωπίζει ορισμένες προκλήσεις. Υπάρχει, αρχικά, ανάγκη κατανόησης των αλληλεπιδράσεων του οξειδίου του γραφενίου με κύτταρα, ιστούς και όργανα και προσδιορισμού της κυτταροτοξικότητας του τόσο σε *in vitro* όσο και σε *in vivo* επίπεδα. Επιπλέον, πρέπει να αναπτυχθούν κατάλληλες χημικές συνθέσεις και τροποποιήσεις για ακριβή έλεγχο του μεγέθους, της κατανομής του μεγέθους, της μορφολογίας, τυχόν δομικών ελαττωμάτων και των οξυγονούχων ομάδων. Επίσης, αναφορικά με τις ηλεκτρικές ιδιότητες του οξειδίου του γραφενίου, μπορούν να ρυθμιστούν με ελεγχόμενη τροποποίηση και αναγωγή του αρχικού γραφενίου. Αντίστοιχα, απαιτούνται τεχνικές με υψηλή ευαισθησία, επιλεκτικότητα, επαναληψιμότητα, αξιοπιστία και χαμηλό κόστος για την ενσωμάτωση του σε πρακτικές συσκευές. Έμμεσες μα εξίσου σημαντικές προκλήσεις εντοπίζονται απ'τη μία στη κατασκευή κβαντικών τελειών γραφενίου με καλό έλεγχο δομικών χαρακτηριστικών και της απαιτούμενης για βελτίωση ιδιοτήτων τροποποίησης, όπως η φθορίζουσα κβαντική απόδοση, και απ'την άλλη στη κατασκευή ικτριωμάτων με βάση το γραφένιο και το οξύδιο του για κυτταροκαλλιέργειες. Για την αντιμετώπιση των παραπάνω προκλήσεων απαιτείται βαθύτερη κατανόηση του μηχανισμού αναγωγής του οξειδίου και καλύτερος έλεγχος της οξειδωσης του γραφίτη. Η τροποποίηση των ιδιοτήτων του γραφενίου με σκοπό να εξυπηρετεί συγκεκριμένες απαιτήσεις σε εφαρμογές έγκειται στην απόκτηση γραφενίου χωρίς ελαττώματα και στη μετατροπή του ημιμεταλλικού γραφενίου χωρίς χάσμα σε ένα ημιαγωγό με το κατάλληλο ενεργειακό χάσμα. Αξίζει να αναφερθεί ότι στα παραπάνω πρέπει να ληφθεί υπόψη και η περιβαλλοντική επίπτωση καθώς βάσει ερευνών μικρά και μεσαία φύλλα GO παρεμβαίνουν σε κρίσιμες μικροβιακές διεργασίες που απαιτούνται σε διαδικασίες ενεργής λάσπης, όπως η αφαίρεση οργανικής ύλης και θρεπτικών συστατικών από λύματα.

Πειραματικό Μέρος

Ενότητα 3 : Σύνθεση Νανοϋβριδικών Υλικών με Οξειδίο του Γραφενίου (GO) και Δισεληνίδιο του Μαγγανίου (MnSe₂)

3.1 Πρώτες Ύλες- Αντιδραστήρια

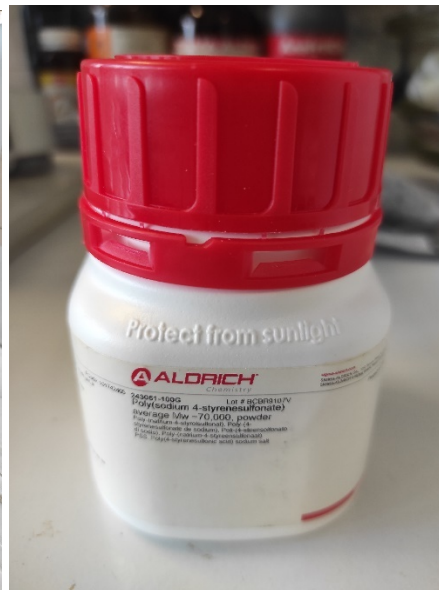
Ως πρώτη ύλη για τη σύνθεση του οξειδίου του γραφενίου χρησιμοποιήθηκε σκόνη καθαρού γραφίτη της εταιρείας Alfa Aesar, ≈ 200 mesh και καθαρότητας 99.999%.



Εικόνα 3.1.1: Σκόνη γραφίτη Alfa Aesar **Εικόνα 3.1.2:** Παραγμένο Οξείδιο του γραφενίου

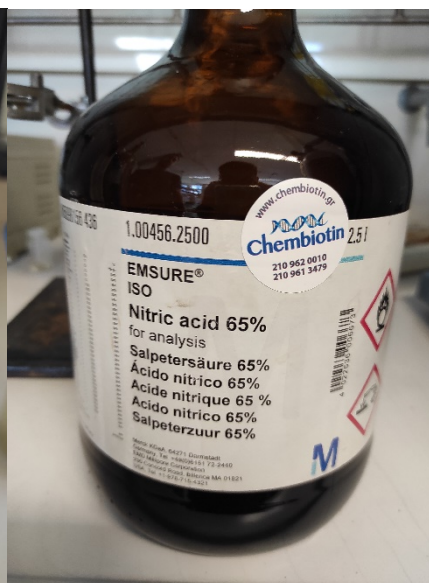
Ύστερα στις διάφορες φάσεις της σύνθεσης του οξειδίου του γραφενίου και του συνθέτου του με το δισεληνίδιο του μαγγανίου χρησιμοποιήθηκαν τα εξής αντιδραστήρια- πρώτες ύλες:

- Θεικό οξύ, με μοριακό τύπο H₂SO₄ και μοριακό βάρος 98.08 g/mol, καθαρότητας 98%, της εταιρείας Sigma Aldrich.
- Νιτρικό νάτριο, με μοριακό τύπο NaNO₃ και μοριακό βάρος 84.99 g/mol, καθαρότητας 99%+, της εταιρείας Sigma Aldrich.
- Υπερμαγγανικό κάλιο, με μοριακό τύπο KMnO₄ και με μοριακό βάρος 158.03 g/mol, καθαρότητας 99%, της εταιρείας Merck
- Υπεροξείδιο του υδρογόνου με μοριακό τύπο H₂O₂ και με μοριακό βάρος 34.01 g/mol, καθαρότητας 30%, της Sigma Aldrich.
- Ακετόνη με μοριακό τύπο C₃H₆O και με μοριακό βάρος 58.08 g/mol, καθαρότητας 99.5%, της Sigma Aldrich
- Πολύ (νάτριο 4- στυρενοσουλφονικό) (PSS) με χημικό τύπο (C₈H₇NaO₃S)_n και μέσο μοριακό βάρος 1.000.000 g/mol της Sigma Aldrich



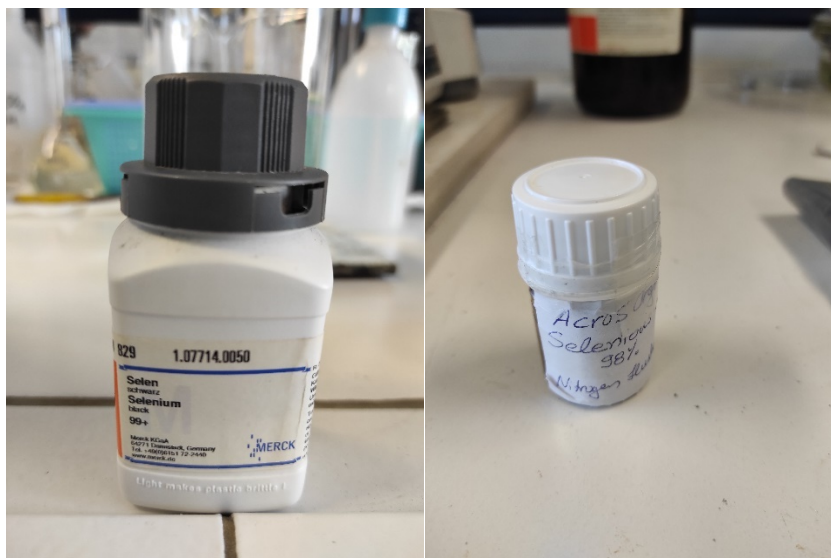
Εικόνα 3.1.3: Ακετόνη Sigma Aldrich Εικόνα 3.1.4: PSS Sigma Aldrich

Ως βασικός διαλύτης χρησιμοποιήθηκε η αιθυλενογλυκόλη με μοριακό τύπο $C_2H_6O_2$ και μοριακό βάρος 62.07 g/mol , με πυκνότητα 1.115 g/cm^3 , καθαρότητας 99.5%, της εταιρείας Honeywell. Επίσης, χρησιμοποιήθηκε νιτρικό οξύ με μοριακό τύπο HNO_3 και μοριακό βάρος 63.01 g/mol , καθαρότητας 70%, της Sigma Aldrich.



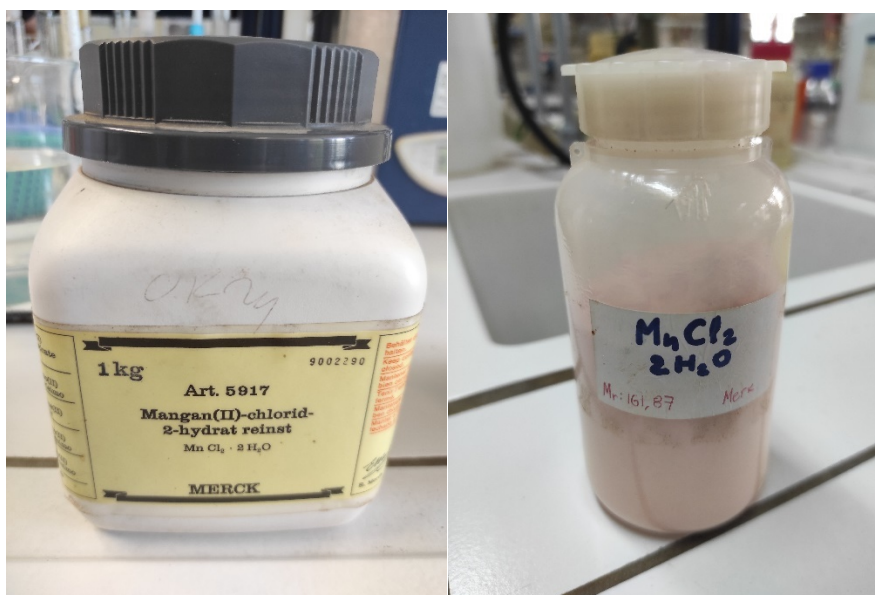
Εικόνα 3.1.5: Αιθυλενογλυκόλη Honeywell Εικόνα 3.1.6: Νιτρικό οξύ Sigma Aldrich

Η πηγή σεληνίου που χρησιμοποιήθηκε ήταν αρχικά σκόνη σεληνίου της εταιρείας Merck, καθαρότητας 99%+. Στη συνέχεια, χρησιμοποιήθηκε σεληνικό οξύ (H_2O_3Se) σε κρυσταλλική μορφή της εταιρείας Acros Organics καθαρότητας 98%. Πρόκειται για υλικό υψηλής τοξικότητας και απαιτούνται ειδικά μέτρα προσωπικής προστασίας (μάσκα, γυαλιά, γάντια) κατά τον χειρισμό του.



Εικόνα 3.1.7: Σκόνη σεληνίου Merck Εικόνα 3.1.8: Σεληνικό οξύ Acros Organics

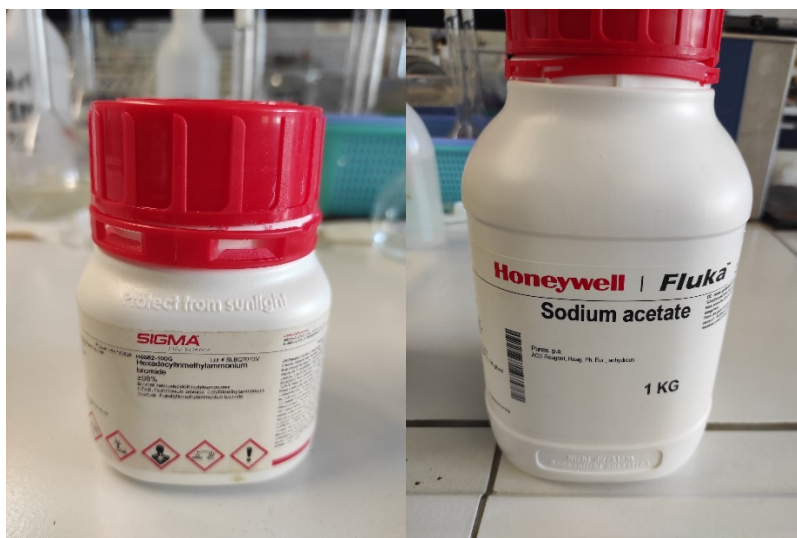
Ως πηγή μαγγανίου χρησιμοποιήθηκε το διένυδρο χλωριούχο μαγγάνιο με μοριακό τύπο $MnCl_2 \cdot 2H_2O$ και μοριακό βάρος 169.01 g/mol, της εταιρείας Merck αλλά δύο διαφορετικές παραγωγές του λόγω παλαιότητας της πρώτης.



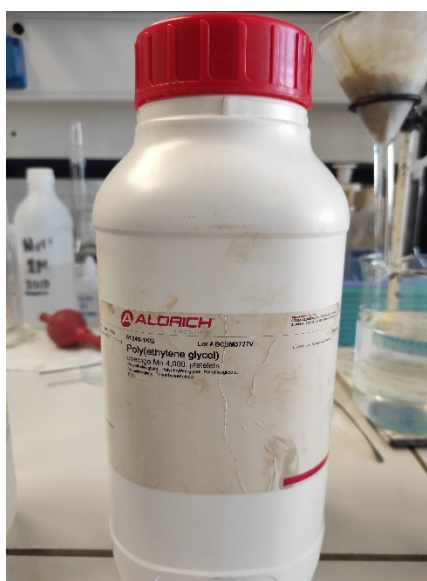
Εικόνες 3.1.9, 3.1.10: Διένυδρο χλωριούχο μαγγάνιο Merck

Για τη σύνθεση με ηλεκτροστατική αυτοσυναρμολόγηση χρησιμοποιήθηκαν τα εξής αντιδραστήρια-πρώτες ύλες:

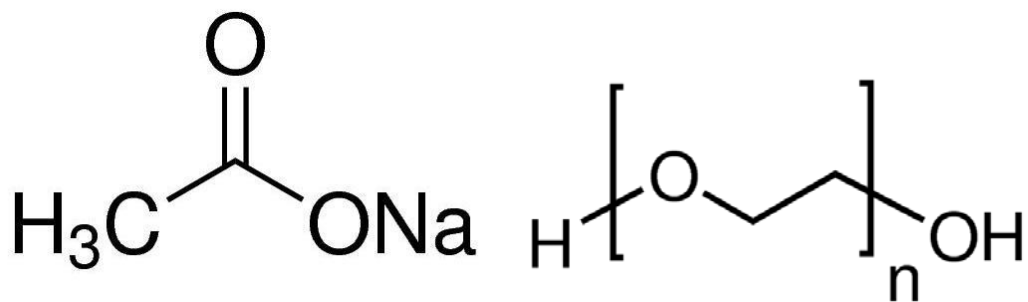
- Βρωμιούχο κετυλο-τριμεθυλαμμώνιο (CTAB) με χημικό τύπο $CH_3(CH_2)_{15}N(Br)(CH_3)_3$ και μοριακό βάρος 364.45 g/mol, της εταιρείας Sigma Aldrich.
- Οξικό νάτριο (NaAc) με χημικό τύπο CH_3COONa και μοριακό βάρος 82.03 g/mol, καθαρότητας 99%, της Honeywell.
- Πολύ-αιθυλενογλυκόλη (PEG 4000) με χημικό τύπο $H(OCH_2CH_2)_nOH$ και μέσο μοριακό βάρος 4000 g/mol, της Sigma Aldrich .



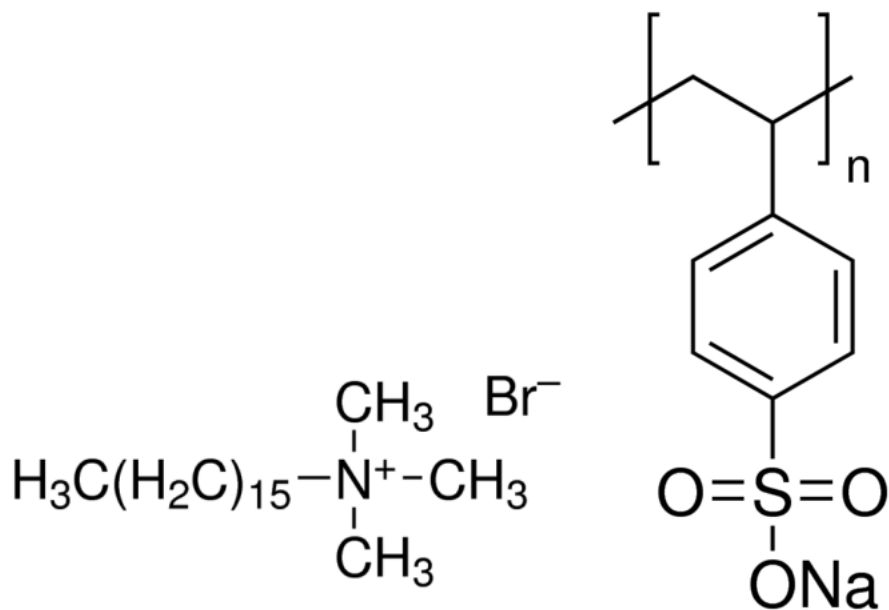
Εικόνα 3.1.11: CTAB Sigma Aldrich Εικόνα 3.1.12: NaAc Honeywell



Εικόνα 3.1.13: PEG 4000 Sigma Aldrich



Σχήμα 3.1.1: Δομή NaAc Σχήμα 3.1.2 : Δομή PEG 4000



Σχήμα 3.1.3: Δομή CTAB Σχήμα 3.1.4: Δομή PSS

3.2 Σύνθεση Οξειδίου του Γραφενίου (GO)

Το GO παρασκευάστηκε με τη χρήση της τροποποιημένης μεθόδου Hummers (Stylianakis et al., 2012). Η διαδικασία αποτελείται από τρία διακριτά βήματα:

α. Οξείδωση γραφίτη:

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

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

β. Θέρμανση μείγματος:

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

γ. Απομάκρυνση διαλύτη/Εκπλυση GO:

Στη συνέχεια, προκειμένου να απομακρυνθεί ο αρχικός διαλύτης, το μείγμα μεταφέρεται σε κατάλληλα φιαλίδια ώστε να γίνει φυγόκεντρωση για 10 λεπτά στις 4000 rpm



Εικόνα 3.2.1: Φυγόκεντρος

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



Εικόνα 3.2.2: Λουτρό υπερήχων

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



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

Η επιφανειακή ενεργοποίηση της καφέ σκόνης οξειδίου του γραφενίου (GO), η οποία συντέθηκε με τροποποιημένη μέθοδο Hummers, μπορεί να επιτευχθεί με ηλεκτροστατική αυτοσυναρμολόγηση, δηλαδή με τη χρήση επιφανειοδραστικών ουσιών, όπως το βρωμιούχο κετυλο-τριμεθυλαμμώνιο (CTAB) και το πολύ(νάτριο 4-πολυσουλφονικό) (PSS). Αναφορικά με τους πολυηλεκτρολύτες αυτούς, όταν το CTAB έρθει σε επαφή με το οξειδωμένο γραφένιο δημιουργείται μια θετικά φορτισμένη επιφάνεια από τη σύνδεση κατιόντων και χαρακτηριστικών ομάδων σε προετοιμασία για τα αρνητικά ιόντα του PSS αφού πρώτα απομακρυνθεί τυχόν περίσσια CTAB (Ηλίας, 2018).

Συγκεκριμένα, για τα υπό εξέταση δείγματα 30 mg GO διαλυτοποιούνται σε 40 mL CTAB και το διάλυμα τοποθετείται σε λουτρό υπερήχων για 30 λεπτά. Το διάλυμα φυγοκεντρείται στις 4000 ή 6000 στροφές για 10 λεπτά για τη προαναφερθείσα απομάκρυνση περίσσιας του κατιονικού πολυηλεκτρολύτη. Μάλιστα, μετά από έκπλυση του δοχείου falcon με απεσταγμένο νερό η φυγοκέντριση επαναλαμβάνεται για να επιτευχθεί μέγιστη δυνατή απομάκρυνση υπολειμμάτων CTAB. Στη συνέχεια, το εναπομείνου GO διαλύεται σε 40 mL PSS για τη δημιουργία μιας ομοιόμορφα αρνητικά φορτισμένης επιφάνειας στην οποία θα προσκολληθεί το επιθυμητό μέταλλο και το falcon τοποθετείται σε λουτρό υπερήχων για 30 λεπτά. Το μείγμα αποθηκεύεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 12 ώρες (Liu et al., 2009). Το μείγμα αποθηκεύτηκε στη διάρκεια των πειραμάτων από 12 ώρες έως 11 μέρες χωρίς διαφοροποίηση στη μετέπειτα χρήση του.

Για την αγκίστρωση του επιθυμητού μετάλλου στο GO ακολουθείται διαλυτοθερμική μέθοδος. Ειδικότερα, με φυγοκέντριση στις 6000 στροφές για 10 λεπτά και έκχυση εξασφαλίζεται αρχικά η απουσία περίσσιας PSS. Έπειτα, το GO διαλύεται σε 40 mL αιθυλενογλυκόλης (EG) και τοποθετείται σε λουτρό υπερήχων για 30 λεπτά. Μετά τη διάλυση προσθέτουμε στο διάλυμα ποσότητα ανηγμένου σεληνίου και ένυδρου χλωριούχου μαγγανίου οι οποίες θα μεταβάλλονται για να μελετηθεί η επίδρασή τους στη μέθοδο. Η αναγωγή της σκόνης στοιχειακού σεληνίου πραγματοποιείται με 4 mL ισομοριακού μείγματος νιτρικού οξέος 5 M και αιθυλενογλυκόλης ενώ στη περίπτωση του σεληνικού οξέος με 4 mL καθαρής αιθυλενογλυκόλης. Το μείγμα υποβάλλεται σε υπερήχους για 10 λεπτά για τη διάλυση των μετάλλων. Ακολούθως προστίθενται 3.6 g οξικού νατρίου (NaAc) και 1 g πολυαιθυλενογλυκόλης (PEG 4000) και το μείγμα υποβάλλεται σε υπερήχους προτού μεταφερθεί σε δοχείο Teflon (Deng et al., 2005).

Τέλος, σφραγίζουμε το δοχείο Teflon, συνδέουμε αισθητήρα πίεσης, ασφαλίζουμε με δυναμόκλειδο, συνδέουμε αισθητήρα θερμοκρασίας και τοποθετούμε στα μικροκύματα. Για τα δείγματα 12-16 ο αισθητήρας πίεσης δεν παρουσίασε μεταβολή πίεσης, κάτι που αποτελεί ένδειξη βλάβης ή μη επαρκούς ανάπτυξης πίεσης μέσα στο δοχείο για τα πλαίσια λειτουργίας του αισθητήρα. Η θερμοκρασία του φούρνου μικροκυμάτων και η διάρκεια της έκθεσης ποίκιλαν για να μελετηθεί η επίδρασή τους στη μέθοδο. Μετά το πέρας της θέρμανσης το δοχείο αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου και το περιεχόμενο διηθείται υπό κενό και εκπλύεται με απεσταγμένο νερό και ακετόνη. Ο ηθμός gooch όπου συλλέγεται το σύνθετο πλέον υλικό αφήνεται σε πυριατήριο στους 60°C για ξήρανση για τουλάχιστον 24 ώρες και στη συνέχεια συλλέγεται με ελαφριά απόξυση και λειοτριβείται μέχρι πούδρας για να μπορέσει να εξεταστεί (Jiang et al., 2006). Δοκιμάστηκε ξήρανση του gooch από 20 ώρες μέχρι και



περίπου 2.5 μήνες χωρίς να παρουσιαστεί ιδιαίτερη διαφοροποίηση στη δυσκολία ή την απόδοση της απόξυσης.

Αξίζει να αναφερθεί ότι το απεσταγμένο νερό το οποίο χρησιμοποιήθηκε στη διάρκεια των πειραμάτων διέρχεται από ξεχωριστή αποστακτική στήλη μετά την αντίστροφη ώσμωση που υφίσταται. Το λουτρό υπερήχων λειτουργούσε σε πλήρη ισχύ στα 40 kHz με ορισμένη θερμοκρασία δεξαμενής 45°C και λειτουργική θερμοκρασία από 30 έως 40 °C ανάλογα με τις περιβαλλοντικές συνθήκες και τη πρότερη χρήση του μηχανήματος. Αντίστοιχα, η φυγόκεντρος λειτουργούσε με ταχύτητα αύξησης/μείωσης 5 ή 8 rpm/s για βέλτιστη σταθερότητα. Επίσης, η ανάμειξη των πρώιμων μετάλλων και αμέταλλων με το μείγμα μπορεί να πραγματοποιηθεί και σε μαγνητικό αναδευτήρα αντί για υπερήχους χωρίς διαφοροποιήσεις, ενώ δοκιμάστηκαν χρονικά διαστήματα έως και 30 λεπτά



3.4 Πειραματικά Δεδομένα

Οι αρχικές αναλογίες υπολογίστηκαν με βάση τη στοιχειομετρία. Για σταθερή ποσότητα οξειδίου του γραφενίου και ανάλογα με τη ποσότητα του διένυδρου χλωριούχου μαγγανίου προκύπτει η ποσότητα του Se, απευθείας όταν βρίσκεται σε μορφή σκόνης ή έμμεσα όταν βρίσκεται σε μορφή σεληνικού οξέος. Αρχικά, πραγματοποιείται η μέθοδος χρησιμοποιώντας ποσότητες αντιδραστηρίων που ήταν κλάσματα (50%) των αρχικών αναλογιών. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται η μέθοδος αυξάνοντας κάθε φορά τη θερμοκρασία κατά 10°C ή κρατώντας τη θερμοκρασία σταθερή και αυξάνοντας το χρόνο της αντίδρασης κατά 1 ή 2 h. Ύστερα, χρησιμοποιήθηκε ποσότητα σεληνίου ίση με αυτή του οξειδίου του γραφενίου προς εξακρίβωση των έντονων κορυφών σεληνίου στα φάσματα XRD οι οποίες μπορεί να καλύπτουν κορυφές του συνθέτου που τυχόν έχει παραχθεί και ποσότητα μαγγανίου στοιχειομετρικά αντίστοιχη του σεληνίου. Έπειτα, χρησιμοποιώντας πλέον σεληνικό οξύ (H_2O_3Se), μειώθηκε κατά 33% η ποσότητα του σεληνίου γιατί και πάλι εμφάνιζε περίσσια και κάλυπτε φασματοσκοπικά τις υπόλοιπες ενώσεις. Επίσης, σε ποσότητα σεληνίου ίση με αυτή του οξειδίου του γραφενίου δοκιμάστηκε αύξηση κατά 50% του διένυδρου χλωριούχου μαγγανίου για αποφυγή περίσσιας. Τέλος, πραγματοποιείται η μέθοδος στο 75 και 50 % των ποσοτήτων αυτών στις ίδιες πάντα συνθήκες. Στο παρακάτω πίνακα παρατίθενται οι ακριβείς ποσότητες των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν, οι συνθήκες κάτω από τις οποίες έγινε η σύνθεση, η πηγή των βασικών υλικών, η επιτυχία ή μη της σύνθεσης και η ποσότητα του τελικού προϊόντος που απέδωσε κάθε πειραματική διαδικασία.



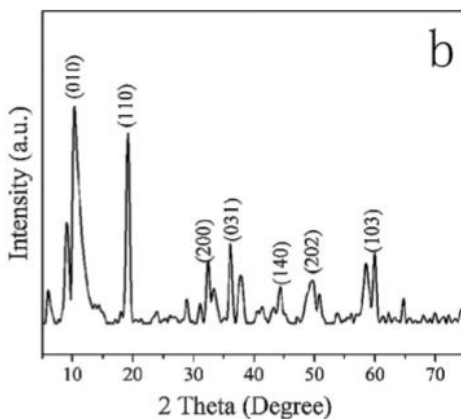
Πίνακας 3.4.1: Αποτελέσματα πειραματικών διεργασιών

Α/Α Δείγματος	Ποσότητα GO(mg)	Ποσότητα MnCl ₂ /2H ₂ O(mg)	Ποσότητα Se, H ₂ O ₃ Se(mg)	Θερμοκρασία Microwave(°C)	Καθαρός Χρόνος Αντίδρασης(h)	Βάρος Τελικού Υλικού(mg)	Πηγή Μαγγανίου	Πηγή Σεληνίου	Επιτυχία Συνθεσης
1	30	125	116	150	3	106.3	Old	Selenium black	Όχι
2	30	63	58.5	150	3	57.3	Old	Selenium black	Όχι
3	30	125	116	160	3	88.0	Old	Selenium black	Όχι
4	30	125	116	150	4	81.8	Old	Selenium black	Όχι
5	30	125	116	160	4	70.2	Old	Selenium black	Όχι
6	30	125	116	170	3	103.9	Old	Selenium black	Όχι
7	30	125	116	160	6	104.8	Old	Selenium black	Όχι
8	30	32.33	30	160	4	35.0	New	Selenium black	Όχι
9	30	32.33	30	150	3	29.9	New	Selenium black	Όχι
10	30	32.33	49.02	150	3	46.6	New	Selenious acid	Όχι
11	30	32.3	49	160	3	35.5	New	Selenious acid	Όχι
12	30	21.4	32.7	150	3	35.4	New	Selenious acid	Όχι
13	30	21.4	32.7	160	3	21.7	New	Selenious acid	Ναι
14	30	48.45	49	170	3	35.5	New	Selenious acid	Ναι
15	30	36.34	36.75	170	3	25.6	New	Selenious acid	Ναι
16	30	24.23	24.5	170	3	30.5	New	Selenious acid	Ναι

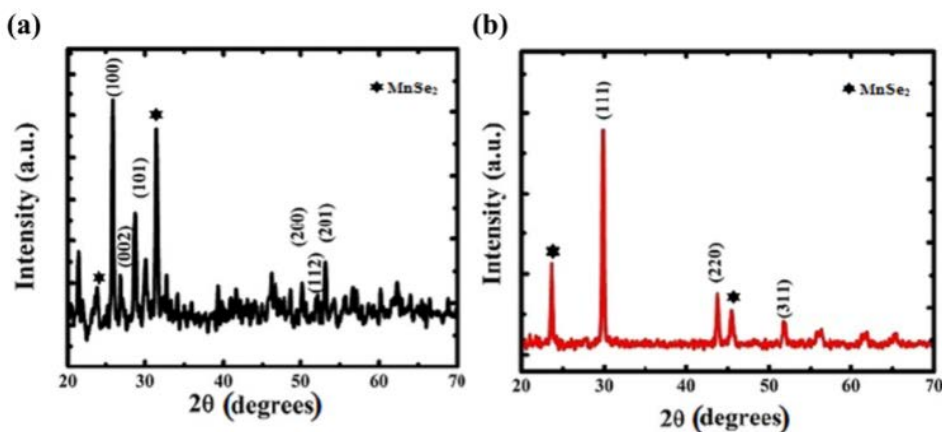
Ενότητα 4: Παρουσίαση και Σχολιασμός Αποτελεσμάτων

4.1 Περίθλαση Ακτινών Χ (XRD)

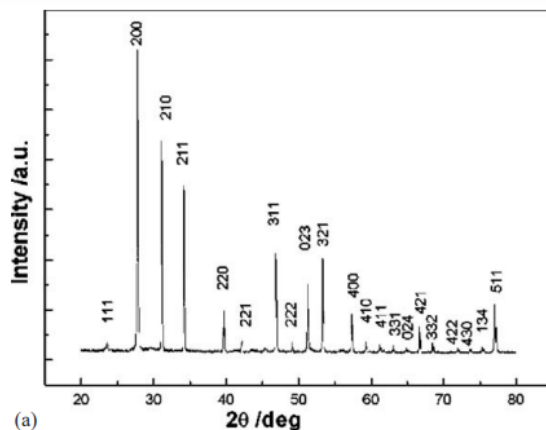
Για τη μελέτη της κρυσταλλογραφικής δομής των τελικών δειγμάτων και τη ποιοτική τους εξέταση πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις με περίθλαση ακτινών Χ (XRD) και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω.



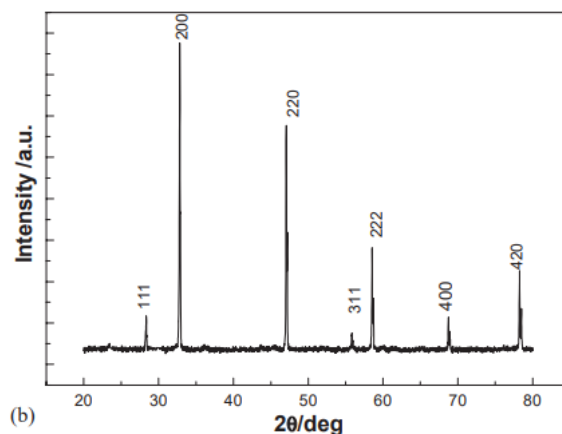
Γράφημα 4.1.1: XRD φάσμα σεληνιδίου του μαγγανίου (MnSe) (Qiao et al., 2014)



Γράφημα 4.1.2: Φάσματα XRD κβαντικών τελειών MnSe κατασκευασμένων με 10% θειογλυκολικό οξύ και λόγο Mn²⁺/Se²⁻ 2:1 (αριστερά) και 3:1 (δεξιά) (Sarma et al., 2014)

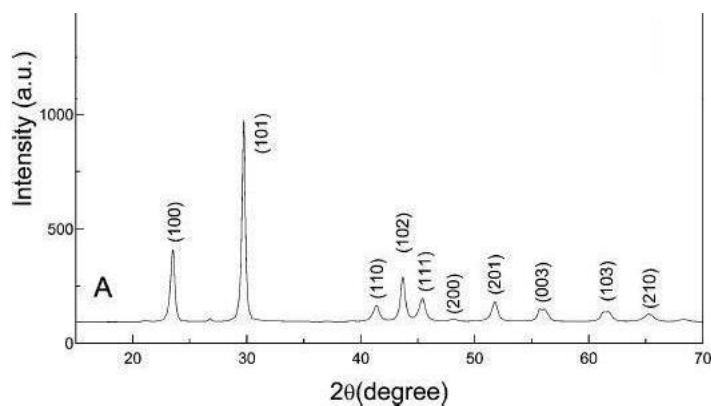


Γράφημα 4.1.3: XRD φάσμα δισεληνιδίου του μαγγανίου (MnSe₂) (B. Wu et al., 2014)



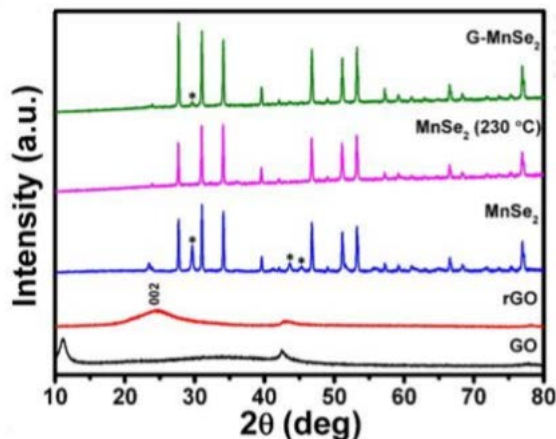
Γράφημα 4.1.4: XRD φάσμα α -MnSe (B. Wu et al., 2014)

Στα παραπάνω γραφήματα φαίνονται τα χαρακτηριστικά φάσματα ανάλυσης XRD για σεληνίδιο και δισεληνίδιο του μαγγανίου. Στη περίπτωση του δισεληνιδίου παρατηρούνται τρεις κορυφές μεγάλης έντασης που αντιστοιχούν στις αντανάκλασεις των επιπέδων (2 0 0), (2 1 0) και (2 1 1) και αρκετές κορυφές με μικρότερη ένταση που αντιστοιχούν στα επίπεδα (2 2 0), (2 2 1), (3 1 1), (2 2 2), (0 2 3), (3 2 1), (4 0 0), (4 1 0), (4 1 0), (4 1 1), (3 3 1), (0 2 4), (4 2 1), (3 3 2), (4 2 2), (4 3 0), (1 3 4) και (5 1 1). Το γεγονός ότι η κορυφή αντανάκλασης (2 0 0) είναι μεγαλύτερη από τη κορυφή αντανάκλαση (2 1 0) υποδηλώνει ύπαρξη σωματίδια με προσανατολισμό ανάπτυξης (B. Wu et al., 2014).



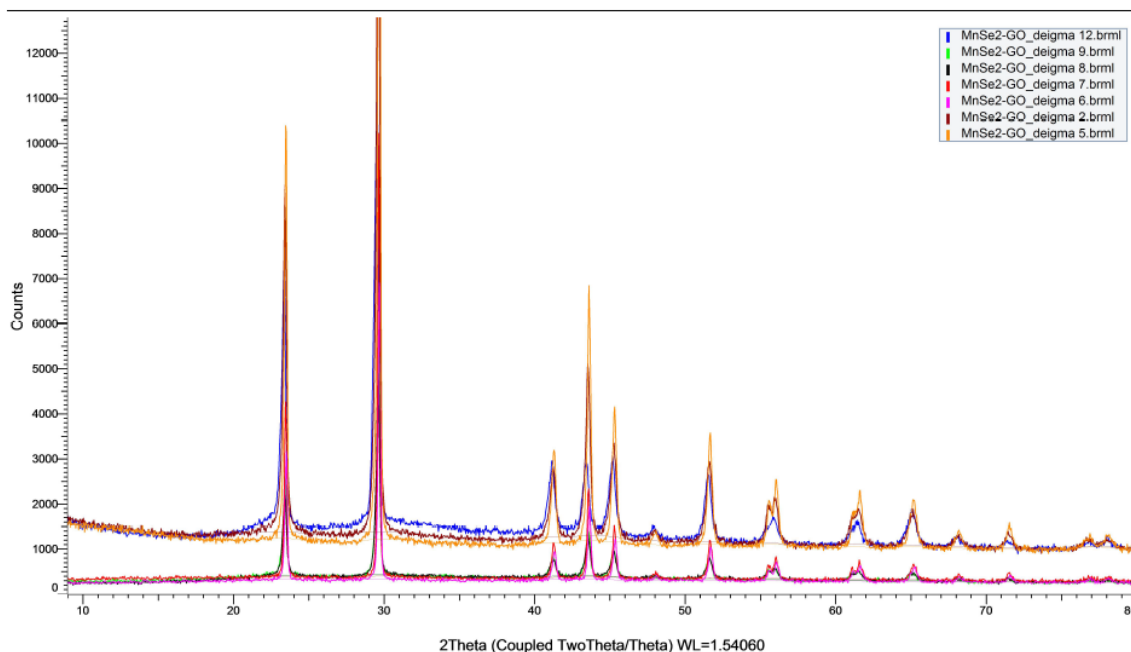
Γράφημα 4.1.5: XRD φάσμα σκόνης τριγωνικού Se (Cheng & Samulski, 2003)

Στο παραπάνω γράφημα φαίνεται το χαρακτηριστικό φάσμα ανάλυσης XRD για σκόνη σεληνίου, δηλαδή για το τριγωνικό σελήνιο και παρατηρούνται δύο κορυφές μεγάλης έντασης, που αντιστοιχούν στις αντανάκλασεις των επιπέδων (1 0 0) και (1 0 1) και αρκετές κορυφές με μικρότερη ένταση που αντιστοιχούν στα επίπεδα (1 1 0), (1 0 2), (1 1 1), (2 0 0), (2 0 1), (0 0 3), (1 0 3) και (2 1 0). Πρόκειται για υλικό που παρουσιάζει υψηλή κρυσταλλικότητα (Cheng & Samulski, 2003).



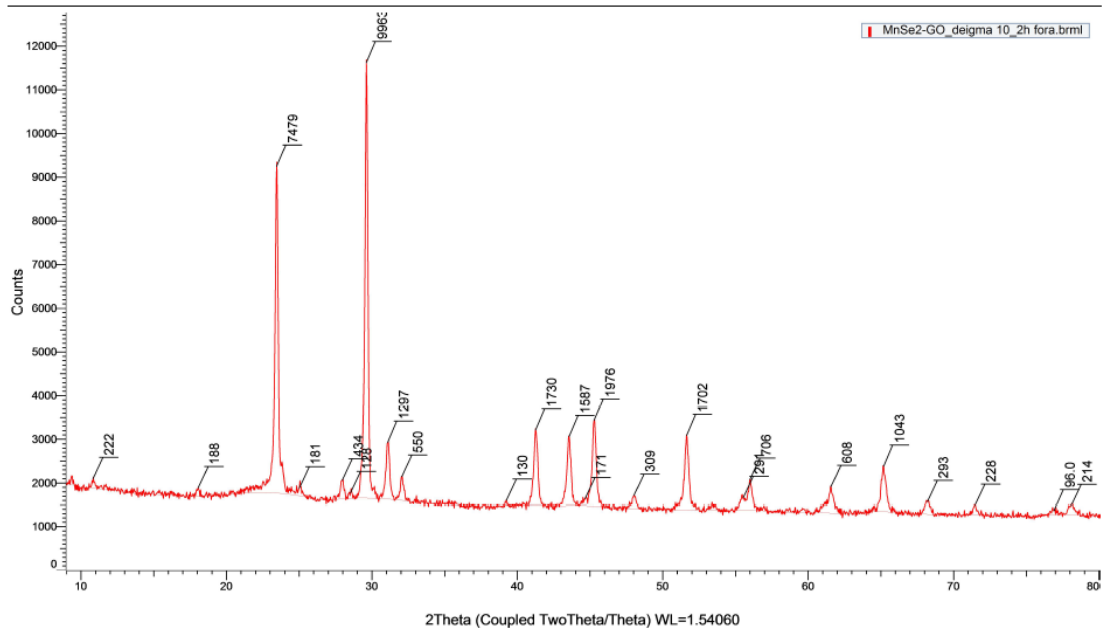
Γράφημα 4.1.6: Φάσματα XRD για GO, ανηγμένο GO, MnSe₂, MnSe₂ μετά από διαπύρωση στους 230°C για 15' και ανηγμένο GO διακοσμημένο με MnSe₂ (Balamuralitharan et al., 2017)

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα διαγράμματα XRD για τα πιο χαρακτηριστικά δείγματα.

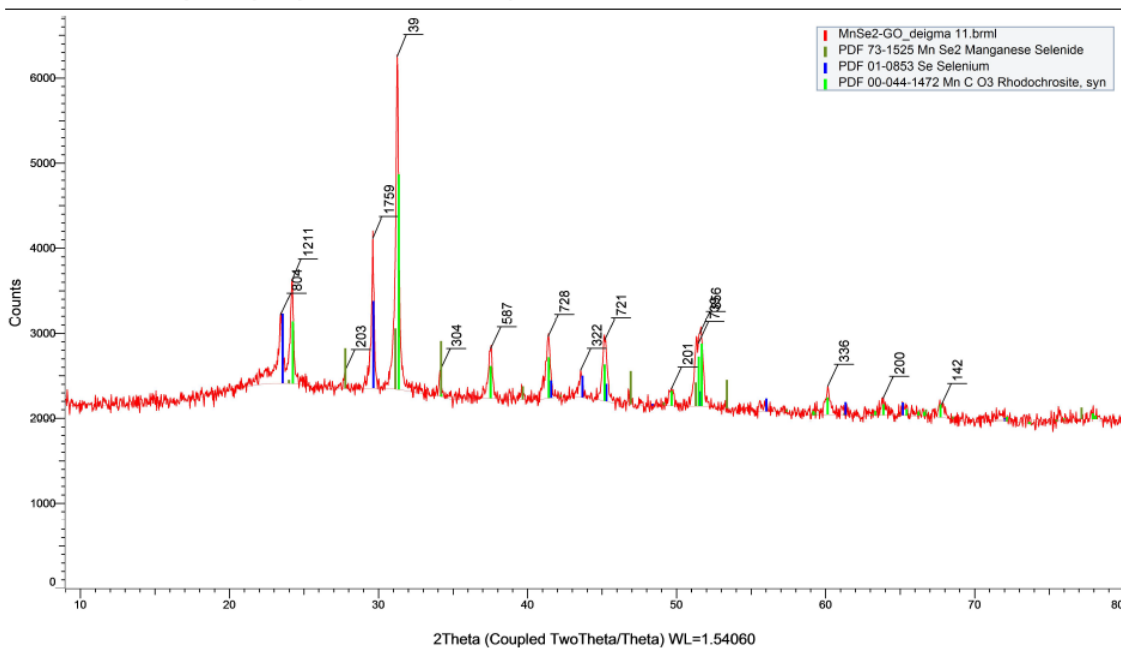


Γράφημα 4.1.7: Φάσμα XRD Παρόμοιων Δειγμάτων (2,5,6,7,8,9,12)

Στο παραπάνω συνδυαστικό γράφημα μερικών από τα υλικά που συντέθηκαν παρατηρούνται κυρίως οι κορυφές που αντιστοιχούν στις αντανάκλασεις της σκόνης σεληνίου (Γράφημα 4.1.5).

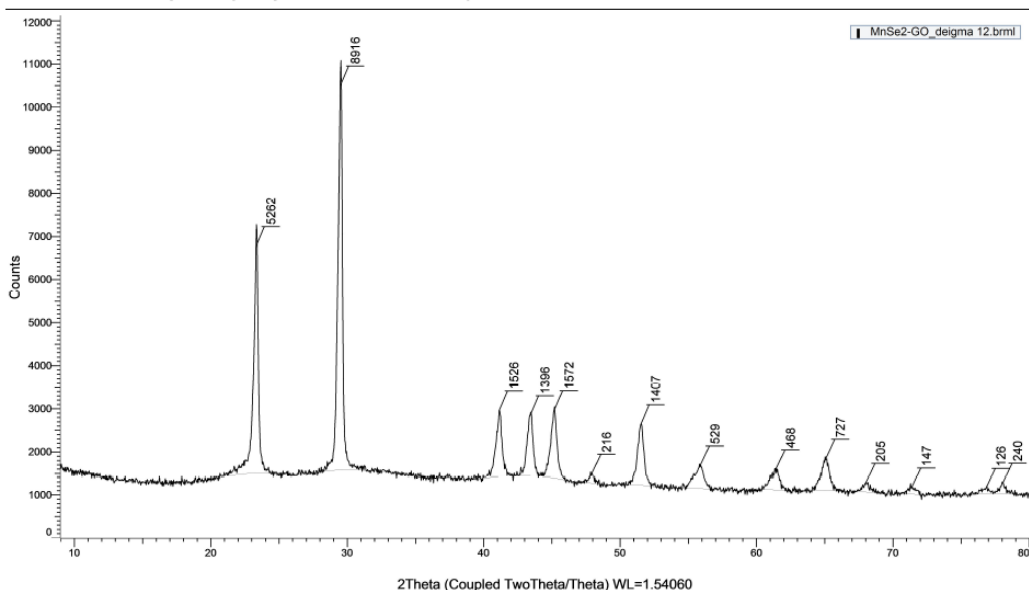


Γράφημα 4.1.8: Φάσμα XRD Δείγμα 10



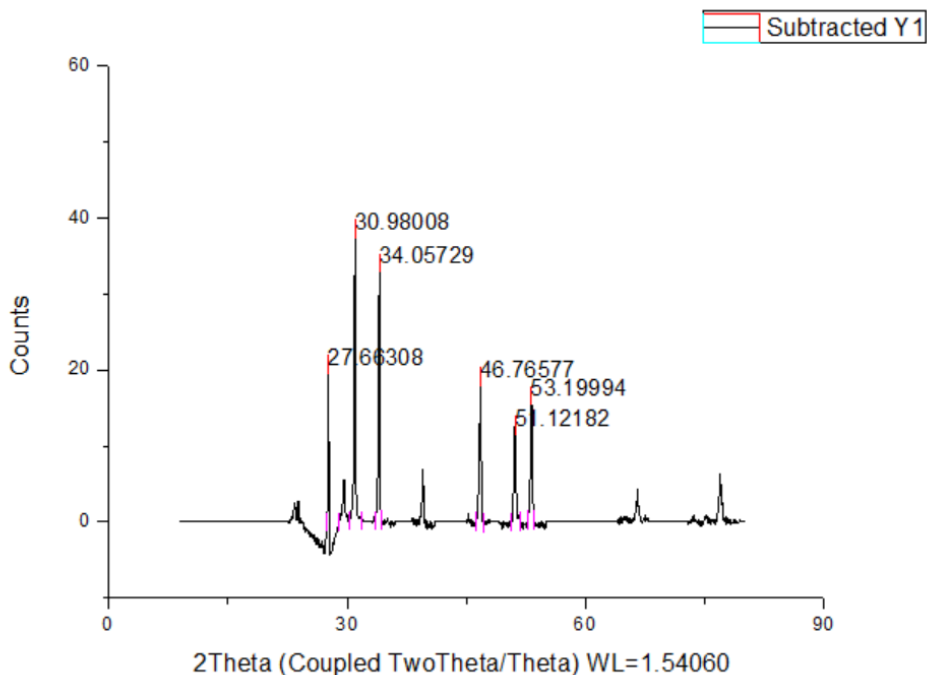
Γράφημα 4.1.9: Φάσμα XRD Δείγμα 11 με Αναζήτηση Κορυφών

Για το δείγμα 11 πραγματοποιήθηκε αναζήτηση στη βάση δεδομένων της συσκευής XRD για τη ταυτοποίηση των κορυφών του. Η ύπαρξη κορυφών στις 23.5° και 30° και στις 24° και 31° μοίρες αντίστοιχα αλλά και άλλες κορυφές με μικρότερη ένταση υποδεικνύουν την ύπαρξη τριγωνικού σεληνίου που δεν αντέδρασε και ροδοχρωσίτη ($MnCO_3$) και όχι δισηληνιδίου του μαγγανίου που είναι το ζητούμενο.

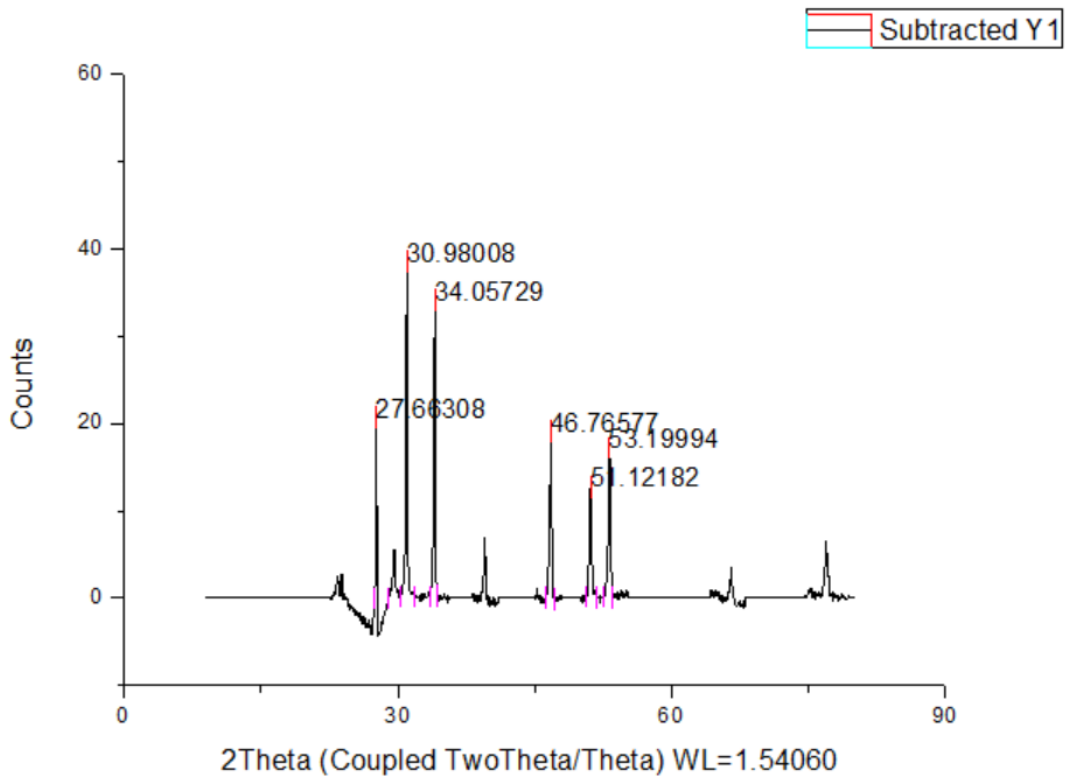


Γράφημα 4.1.10: Φάσμα XRD Δείγμα 12

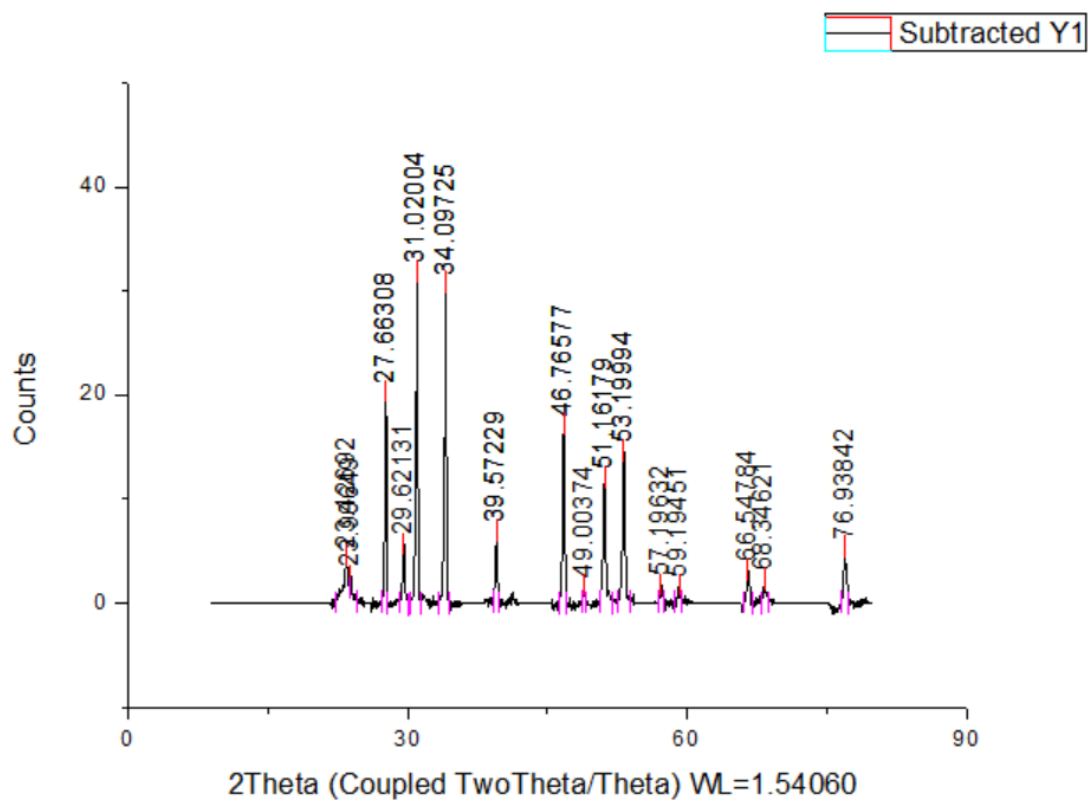
Με βάση τα παραπάνω προκύπτει ότι στα δείγματα 1-12 δεν έχει γίνει επιτυχής σύνθεση του δισεληνιδίου του μαγγανίου. Στα δείγματα αυτά χρησιμοποιήθηκε ηλεκτροστατική αυτοσυναρμολόγηση και διαφορετικές συνθήκες σύνθεσης (θερμοκρασία και χρόνος σύνθεσης στα μικροκύματα) αλλά και διαφορετικές ποσότητες ή τύποι αντιδραστηρίων όπως φαίνεται στο πίνακα 3.4.1 παρόλα αυτά παρά τις διαφοροποιήσεις διάφορων παραμέτρων της διαδικασίας σύνθεσης δεν κατέστη δυνατή η σύνθεση του επιθυμητού νανοϋβριδικού υλικού. Για το λόγο αυτό τα δείγματα δε θα συμπεριληφθούν στις εναπομείνουσες μεθόδους ανάλυσης και εφαρμογές.



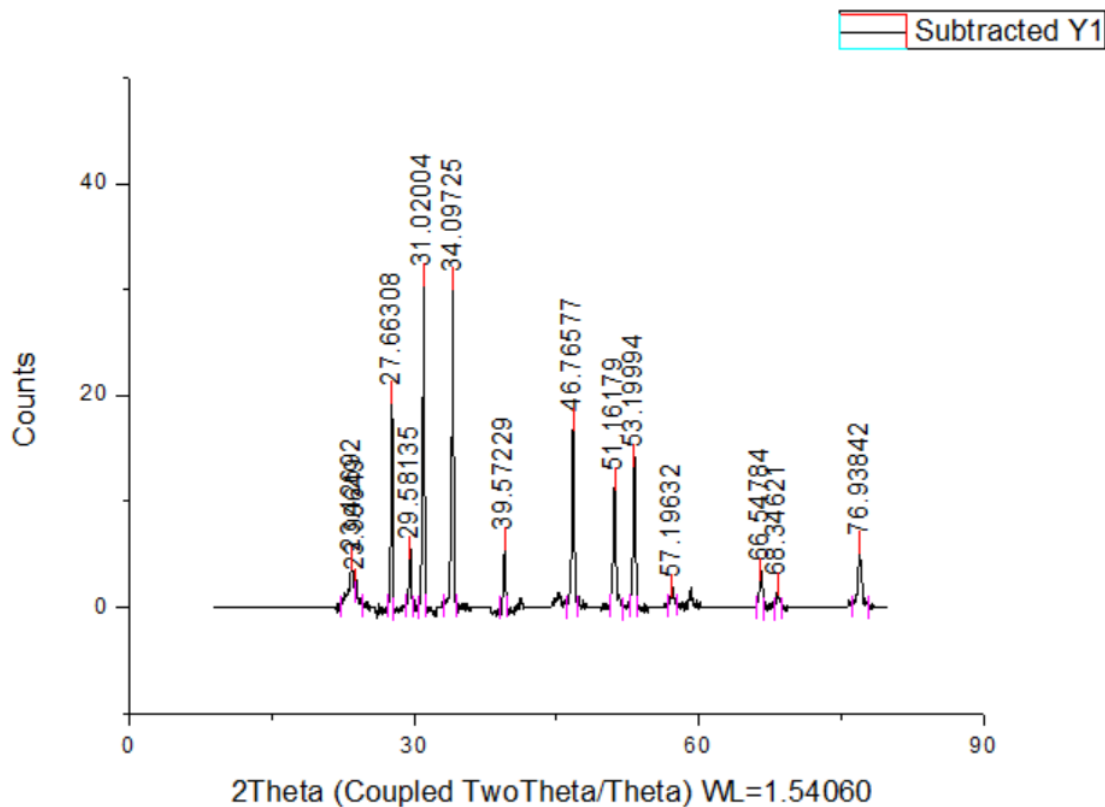
Γράφημα 4.1.11: Φάσμα XRD Δείγμα 13



Γράφημα 4.1.12: Φάσμα XRD Δείγμα 14



Γράφημα 4.1.13: Φάσμα XRD Δείγμα 15

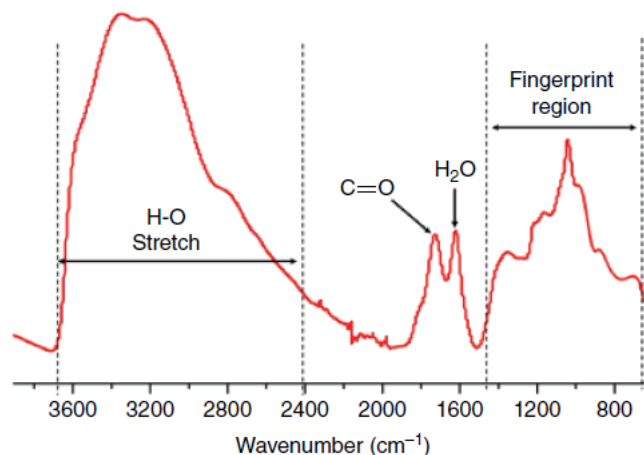


Γράφημα 4.1.14: Φάσμα XRD Δείγμα 16

Στα γραφήματα 4.1.11-4.1.14 εμφανίζονται κορυφές που ταιριάζουν με εκείνες που παρατηρούνται στα φάσματα του $MnSe_2$. Συγκεκριμένα, οι κορυφές που παρουσιάζονται στις γωνίες 27.6° , 31.0° , 34.1° , 46.8° , 51.2° και 53.2° αντιστοιχούν στις αντανakλάσεις των επιπέδων (2 0 0), (2 1 0), (2 1 1), (3 1 1), (0 2 3) και (3 2 1) αντίστοιχα για το κυβικό $MnSe_2$ (B. Wu et al., 2014, Sobhani & Salavati-Niasari, 2013, Zhang et al., 2013). Επίσης, οι κορυφές 27.9° και 46.8° μπορεί να οφείλονται στη παρουσία α - $MnSe$ και να αντιστοιχούν στις αντανakλάσεις των επιπέδων (1 1 1) και (2 2 0) αντίστοιχα (Zhang et al., 2013). Με βάση τα παραπάνω, προκύπτει ότι στα δείγματα 13-16 πραγματοποιήθηκε επιτυχής σύνθεση δισεληνιδίου του μαγγανίου ($MnSe_2$) με τη μέθοδο της ηλεκτροστατικής αυτό-συναρμολόγησης.

4.2 Φασματοσκοπία Υπέρυθρου Μετασχηματισμού Fourier (FT-IR)

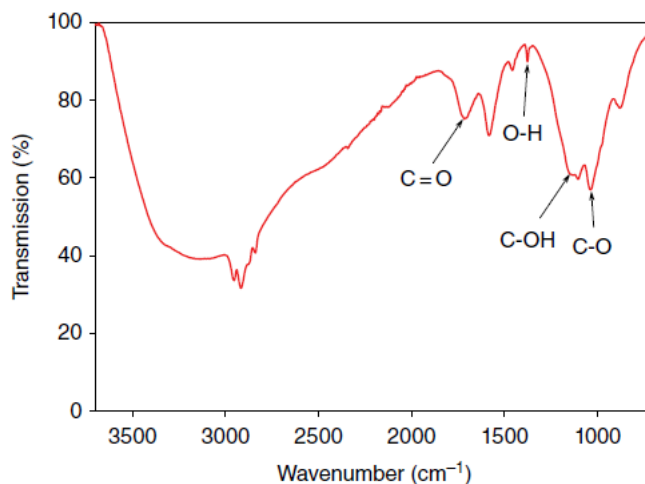
Το βασικό μειονέκτημα της συγκεκριμένης μεθόδου είναι ότι δεν επιτρέπει αναμφίβολη αντιστοίχιση των κορυφών απορρόφησης στη περιοχή του αποτυπώματος, μόνο μερικές κορυφές απορρόφησης αντιστοιχίζονται χωρίς αμφιβολία. Βασίζεται σαν μέθοδος σε στοιχειώδεις ιδιότητες ατόμων που συγκρατούνται με χημικούς δεσμούς που απορροφούν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία σε εύρος συχνοτήτων από $4000-400\text{ cm}^{-1}$. Στη συνήθη εκτέλεσή της, στερεό οξείδιο του γραφενίου πιέζεται μέσα σε μια παστίλια KBr και ανιχνεύεται η ακτινοβολία που διαπερνά τη παστίλια. Δεδομένης της ομοιόμορφης και ελασματοειδής μορφολογίας των δειγμάτων του οξειδίου, η δειγματοληπτική τεχνική ATR(attenuated total reflection) αποτελεί τη προτιμώμενη τεχνική λήψης φασμάτων FT-IR.



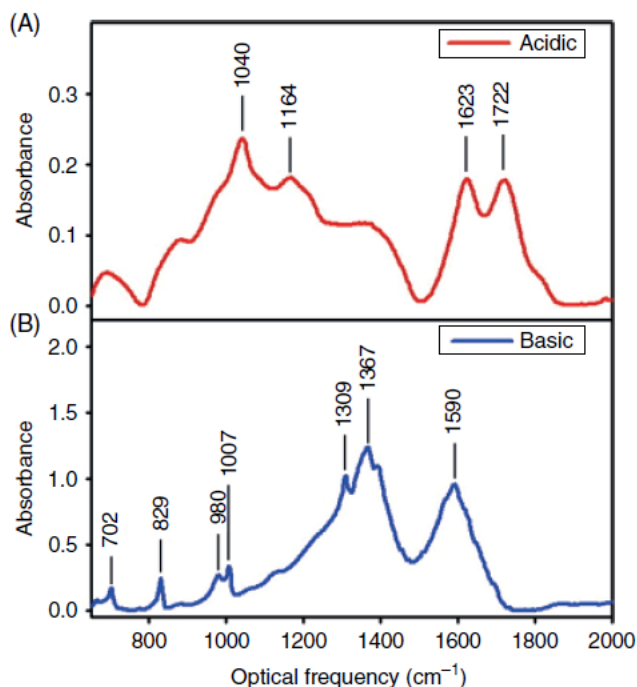
Γράφημα 4.2.1: Τυπικό φάσμα FT-IR για δείγμα GO

Ένα τυπικό φάσμα οξειδίου του γραφενίου μπορεί να χωριστεί σε 3 χαρακτηριστικές περιοχές: α. μια έντονη και πολύ πλατιά κορυφή απορρόφησης στη περιοχή $3600-2400\text{ cm}^{-1}$, β. τις δύο πιο χαρακτηριστικές κορυφές απορρόφησης στα 1723 και 1619 cm^{-1} στο μέσο του φάσματος και γ. πολλά αλληλοκαλυπτόμενα σήματα στη περιοχή του αποτυπώματος. Η πρώτη κορυφή οφείλεται στη ταλάντωση του δεσμού του υδροξυλίου. Θεωρητικά, η συγκεκριμένη απορρόφηση μπορεί να αντιστοιχεί σε δύο ομάδες: τεταρτοταγείς αλκοόλες, που είναι ένα βασικό κομμάτι του επιπέδου του οξειδίου και, κυρίως, μόρια νερού που έχουν εισχωρήσει στη δομή του οξειδίου (Szabó et al., 2005, Szabó et al., 2006, A. Dimiev et al., 2012). Ύστερα, οι δύο κορυφές στο μέσο του φάσματος αποτελούν τις χαρακτηριστικές για κάθε δείγμα οξειδίου του γραφενίου. Η θέση της πρώτης κυμαίνεται βιβλιογραφικά από 1719 cm^{-1} έως 1734 cm^{-1} ενώ της δεύτερης από 1615 cm^{-1} έως 1626 cm^{-1} . Η πρώτη κορυφή οφείλεται αδιαμφησβήτητα στη ταλάντωση των καρβονυλίων και συγκεκριμένα στο διπλό δεσμό μεταξύ άνθρακα και οξυγόνου. Η δεύτερη κορυφή συνήθως οφείλεται στη ταλάντωση του διπλού δεσμού μεταξύ ανθράκων. Επίσης, αναφορικά με τη περιοχή του αποτυπώματος, η εντονότερη κορυφή κυμαίνεται από $1051-1060\text{ cm}^{-1}$ (Szabó et al., 2005, Eigler et al., 2013, Hontoria-Lucas et al., 1995, Ambrosi et al., 2012) ενώ σε κάποιες μελέτες εντοπίζεται στα 1039 cm^{-1} (A. Dimiev et al., 2012, Dimiev et al., 2012). Οφείλεται σε εποξειδικούς δακτυλίους. Άλλες έντονες κορυφές στη περιοχή του αποτυπώματος εντοπίζονται στα 1368 και 1420 cm^{-1} και οφείλονται στις ταλαντώσεις μεθανολικών ομάδων (Szabó et al., 2005, Szabó et al., 2006) και στις ταλαντώσεις του υδροξυλίου σε δεσμούς υδρογόνου με ετεροάτομα του υδροξυλίου και

εποξειδικές ή θεικές ομάδες αντίστοιχα (Seredych & Bandosz, 2009). Συμπερασματικά, ταλαντώσεις που σχετίζονται με υδροξυλομάδες, εποξειδικές και καρβοξυλικές ομάδες εντοπίζονται κάτω από τα 1500 cm^{-1} , ενώ πάνω από το εύρος αυτό στα 1700 cm^{-1} περίπου εντοπίζεται η κορυφή της ταλάντωσης των καρβονυλομάδων (Kochmann et al., 2011, Galande et al., 2011, Dong et al., 2012). Αξίζει να αναφερθεί ότι οι κορυφές στα 1221 και 1420 cm^{-1} στο οξείδιο του γραφίτη αντιστοιχούν σε συμμετρικές και μη ταλαντώσεις του διπλού δεσμού μεταξύ οξυγόνου και θείου σε οργανικές θειικές ενώσεις, όπως εστέρες του θειικού οξέος ή τεταρτοταγείς αλκοόλες.

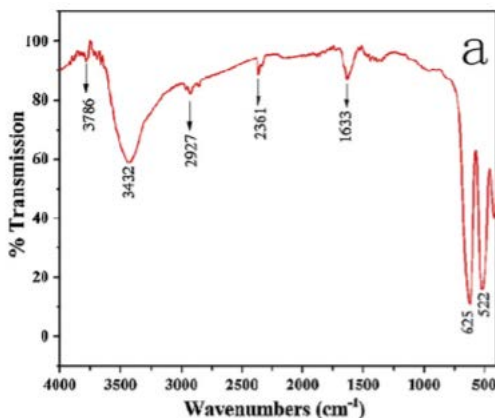


Γράφημα 4.2.2: Υπέρυθρο φάσμα GO κατασκευασμένο με τη μέθοδο Hummers

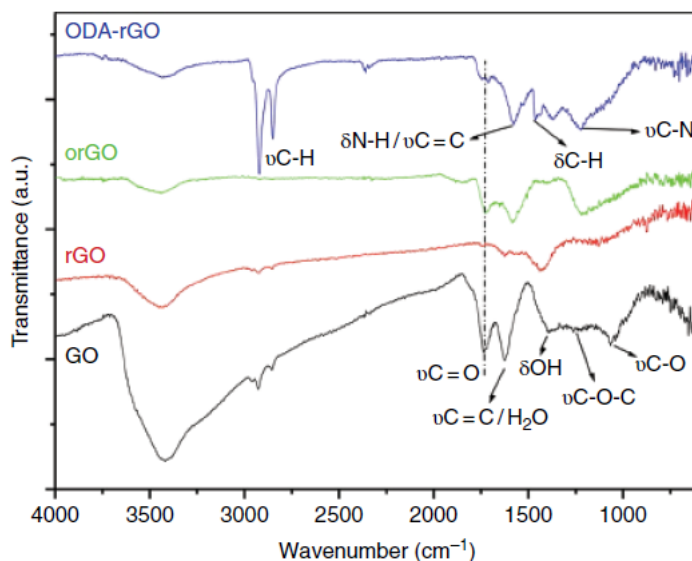


Γράφημα 4.2.3: ATR-FTIR φάσμα δειγμάτων GO σε όξινα και βασικά υδατικά αιωρήματα

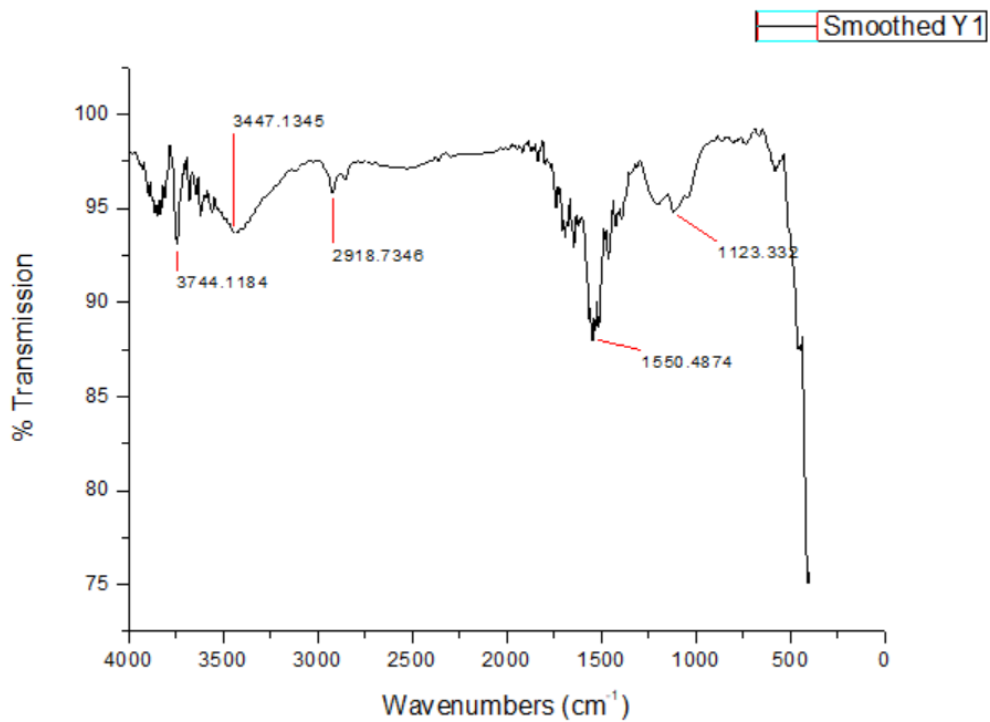
Στο παραπάνω γράφημα φαίνονται οι εξής χαρακτηριστικές κορυφές: στο όξινο αιώρημα 1040 cm^{-1} (ταλάντωση C-O), 1164 cm^{-1} (ταλάντωση C-OH), 1623 cm^{-1} (ταλαντώσεις ροφημένου νερού και σκελετικές ταλαντώσεις μη οξειδωμένων γραφιτικών τμημάτων), 1722 cm^{-1} (ταλάντωση C=O) και στο βασικό αιώρημα 829 cm^{-1} (ταλάντωση C-H εκτός επιπέδου), 980 cm^{-1} (πιθανή εποξειδική ταλάντωση), 1007 cm^{-1} (ομοεπίπεδη ταλάντωση C-H), 1309 cm^{-1} (ταλάντωση C-O), 1367 cm^{-1} (συμμετρική ταλάντωση COO-) και 1590 cm^{-1} (αντισυμμετρική ταλάντωση COO-) (Galande et al., 2011).



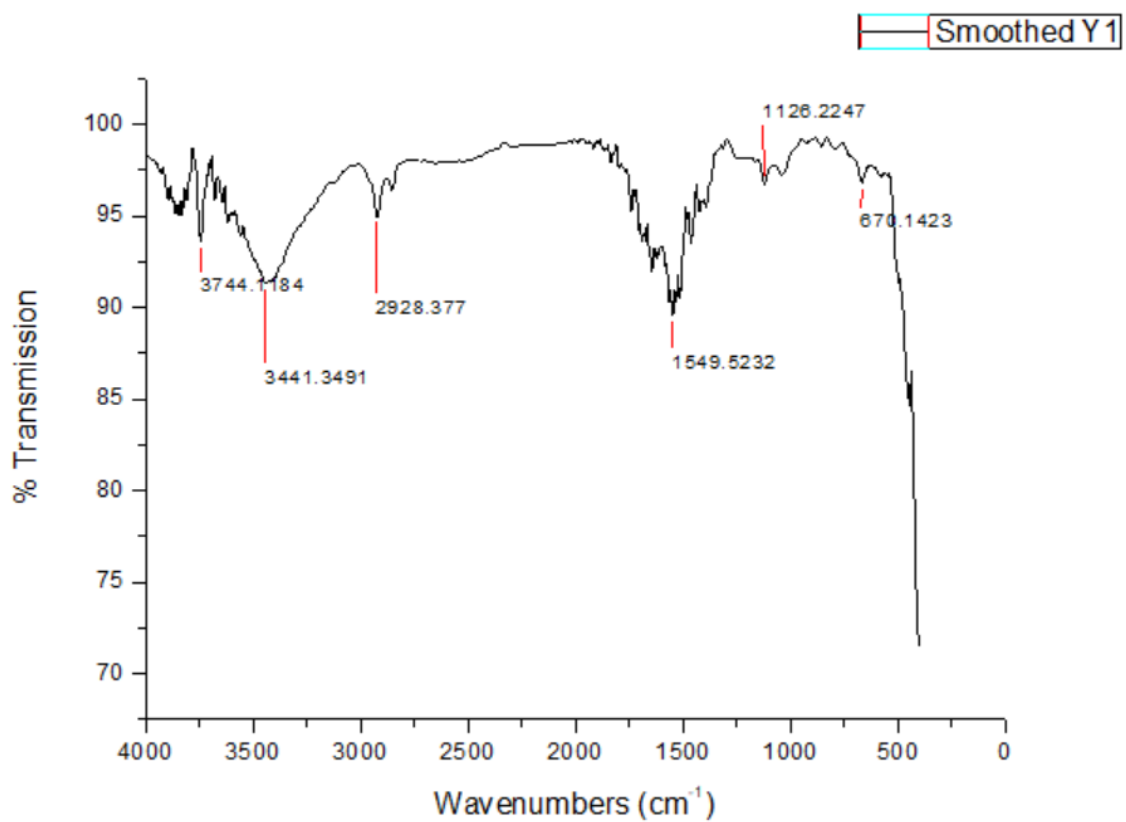
Γράφημα 4.2.4: FT-IR φάσμα σεληνιδίου του μαγγανίου (Qiao et al., 2014)



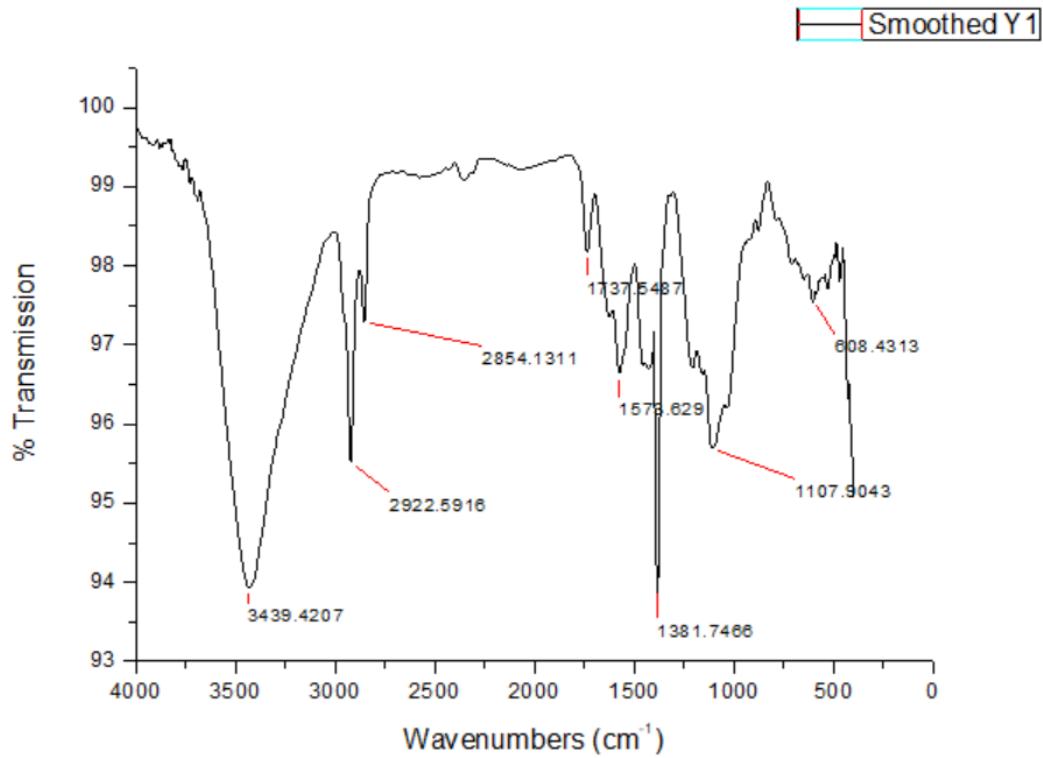
Γράφημα 4.2.5: FTIR φάσμα GO, αναγμένου GO, καρβοξυλιωμένου GO και ODC-GO (octadecylated GO) (Mungse & Khatri, 2014)



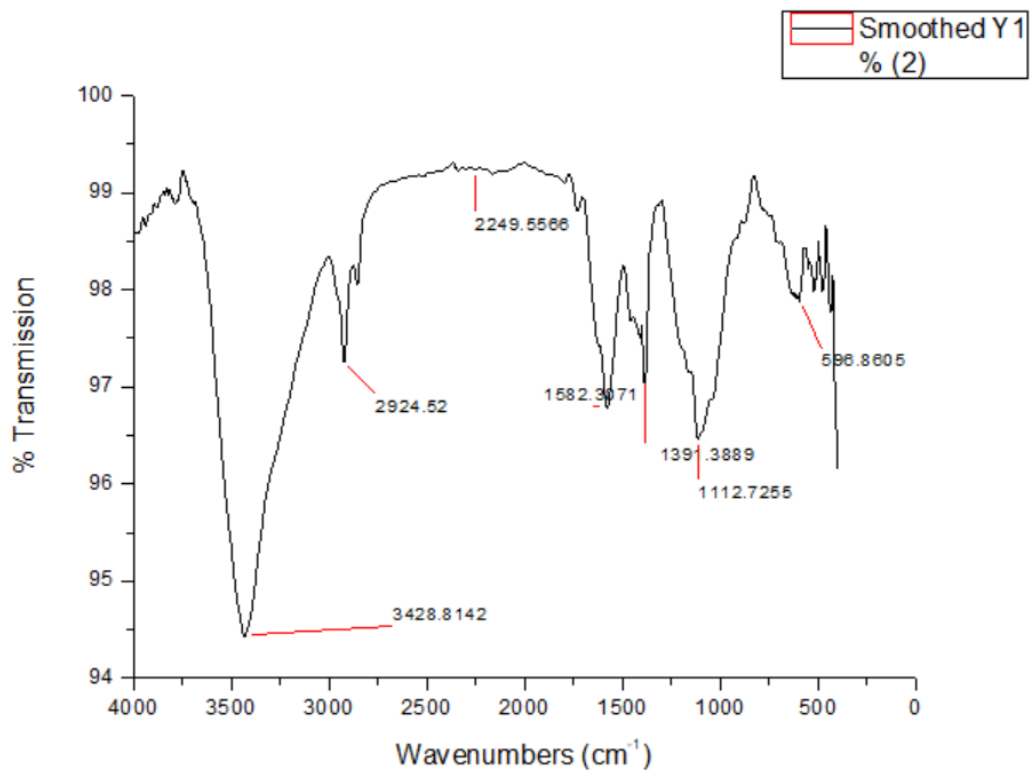
Γράφημα 4.2.6: FT-IR φάσμα δείγματος 13



Γράφημα 4.2.7: FT-IR φάσμα δείγματος 14



Γράφημα 4.2.8: FT-IR φάσμα δείγματος 15



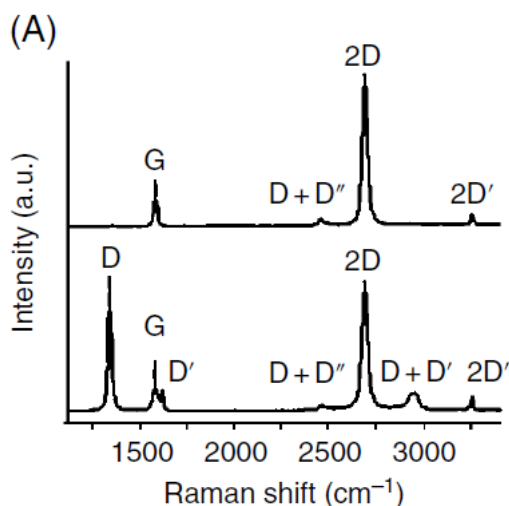
Γράφημα 4.2.9: FT-IR φάσμα δείγματος 16



Στα γραφήματα των δειγμάτων 13 και 14 παρότι σύμφωνα με τη περίθλαση ακτινών X έχει πραγματοποιηθεί επιτυχώς η σύνθεση του δισεληνιδίου του μαγγανίου δε διακρίνονται ευκρινώς σχετικές κορυφές όπως οι χαρακτηριστικές του οξειδίου του γραφενίου οπότε ο σχολιασμός θα περιοριστεί στα δείγματα 15 και 16. Αρχικά, οι κορυφές 2922.6 cm^{-1} στο δείγμα 15 και 2924 cm^{-1} στο δείγμα 16 αντιστοιχούν στη δόνηση αλκυλομάδων ευθείας αλυσίδας. Ύστερα, οι κορυφές 1573.6 cm^{-1} στο δείγμα 15 και 1582.3 στο δείγμα 16 αντιστοιχούν στη δόνηση καρβοξυλικών αλάτων οξικού μαγγανίου κάτι που υποδεικνύει ότι ομάδες καρβοξυλικών οξέων στην επιφάνεια του MnSe δεν ιονίστηκαν κατά τη διαδικασία συναρμογής. Έπειτα, οι υψίσυχνες κορυφές στα $608,4 \text{ cm}^{-1}$ στο δείγμα 15 και 596.9 cm^{-1} στο δείγμα 16 οφείλονται σε δονήσεις του Mn(II)-Se (Onari et al., 1974). Επίσης, οι πλατιές κορυφές O-H στα 3439.4 cm^{-1} στο δείγμα 15 και 3428.8 cm^{-1} στο δείγμα 16 είναι ενδεικτικό ισχυρών δεσμών υδρογόνου στην επιφάνεια του MnSe οι οποίοι αυξάνουν την υδροφιλικότητα της ουσίας και σταθεροποιούν το δημιουργούμενο κολλοειδές δυσχεραίνοντας έτσι την επιθυμητή έκβαση της αντίδρασης. Συνάμα, οι κορυφές 1107.9 cm^{-1} στο δείγμα 15 και 1112.7 cm^{-1} στο δείγμα 16 αντιστοιχούν σε εποξειδικούς δακτυλίους. Τέλος, οι κορυφές 1381.7 cm^{-1} στο δείγμα 15 και 1391.4 cm^{-1} στο δείγμα 16 οφείλονται στις ταλαντώσεις μεθανολικών ομάδων. Αξίζει να αναφερθεί ότι στο δείγμα 15 η κορυφή 1737.5 οφείλεται στη ταλάντωση του διπλού δεσμού μεταξύ άνθρακα και οξυγόνου.

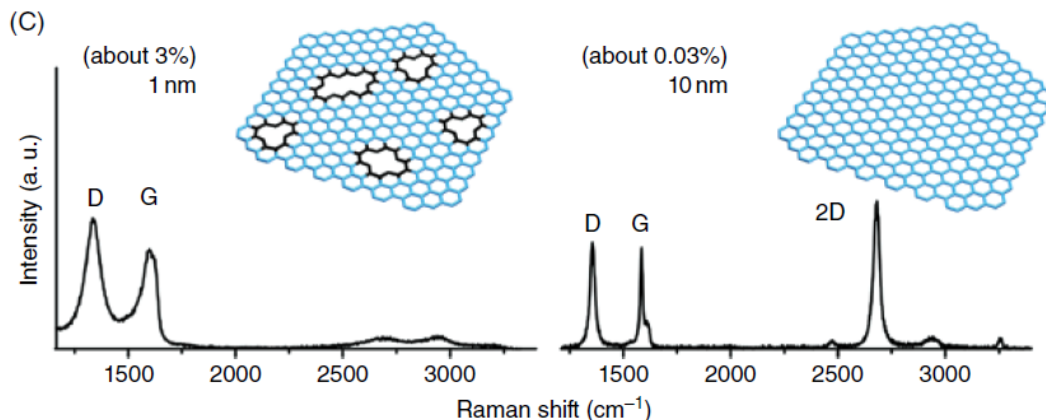
4.3 Φασματοσκοπία Raman

Στη φασματοσκοπία Raman μια μονοχρωματική δέσμη διεγείρει ένα δείγμα και το εκπεμπόμενο φως συλλέγεται από έναν ανιχνευτή (Banwell, 1994). Είναι μία μη καταστρεπτική μέθοδος (Bae et al., 2010). Οι Raman-ενεργές δονήσεις απαντώνται τόσο σε μη πολικούς όσο και εύκολα πολώσιμους δεσμούς. Για παράδειγμα, το πολικό νερό εμφανίζεται έντονα σε υπέρυθρες ζώνες αλλά είναι μη ανιχνεύσιμο με τη μέθοδο Raman. Raman-ενεργοί δεσμοί είναι ωστόσο οι διπλοί δεσμοί μεταξύ ανθράκων και αρωματικών υποομάδων. Αναφορικά με το υπό συζήτηση δείγμα, οι δονήσεις των μονών χημικών δεσμών στο οξείδιο του γραφενίου δεν είναι Raman-ενεργές. Η μέθοδος είναι ευαίσθητη σε δονήσεις από τα φωνόνια του γραφενικού πλέγματος και όχι σε δονήσεις μονών δεσμών. Παρά τη διαφοροποίηση αυτή η Raman διέγερση στο γραφένιο είναι πάντα ηχηρή. Το γραφένιο είναι ένας ημιαγωγός μηδενικού ενεργειακού χάσματος αλλά υπάρχουν ενεργειακές στάθμες στις οποίες παρατηρείται διέγερση από συνήθη laser, όπως στα 532, 514, 473, 453, 405 nm και υπεριώδη laser (Cançado et al., 2011).



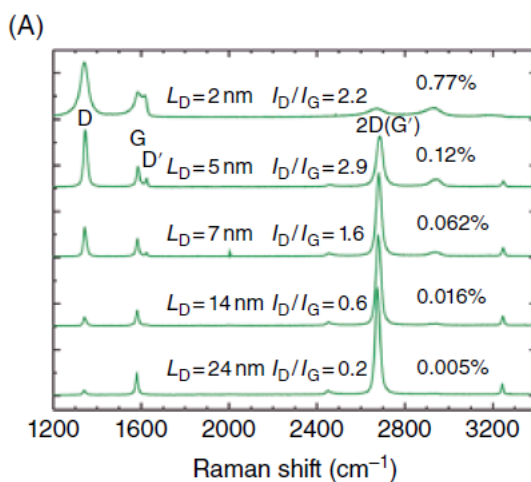
Γράφημα 4.3.1: Raman φάσμα του γραφενίου (πάνω) και γραφενίου με ατέλειες (κάτω) με τις κύριες κορυφές D, G και 2D (Ferrari & Basko, 2013)

Το φάσμα παρουσιάζει δύο κύριες κορυφές σε μετατόπιση Raman 1580 cm^{-1} (κορυφή G) και 2700 cm^{-1} (κορυφή 2D). Η κορυφή G περίπου στα 1580 cm^{-1} είναι μια επιτρεπόμενη εκπομπή φωνονίων Γ-σημείου και αντιστοιχεί σε υψηλή συχνότητα E_{2g} φωνονίου στο σημείο Γ. Η κορυφή D περίπου στα 1340 cm^{-1} είναι μια κορυφή που αντιπροσωπεύει ατέλειες ενώ η κορυφή 2D περίπου στα 2700 cm^{-1} είναι η αρμονική η οποία είναι Raman-ενεργή χωρίς να αντιπροσωπεύει ατέλειες. Οι ατέλειες αυτές μπορεί να είναι δομικής φύσεως, όπως αποδιοργάνωση του ανθρακικού πλέγματος ή έλλειψη ατόμων ή αντικατάσταση ατόμων. Άλλη μια πιθανή αιτία είναι, ιδίως για τη κορυφή D, η χημική ενεργοποίηση των sp^2 ατόμων άνθρακα του πλέγματος (Englert et al., 2013, Koehler et al., 2010, Eigler et al., 2014). Αξίζει να αναφερθεί ότι σε περίπτωση που η κορυφή D έχει την ίδια ένταση με τη κορυφή G αυτό δε συνεπάγεται επίτευξη υψηλού βαθμού ενεργοποίησης ή παρουσία πολλαπλών ατελειών (Cançado et al., 2011, Lucchese et al., 2010). Κατά γενική ομολογία, κορυφές μικρού πλάτους αντιστοιχούν σε μικρότερο βαθμό ατελειών και πλατιές κορυφές σε μεγαλύτερο.



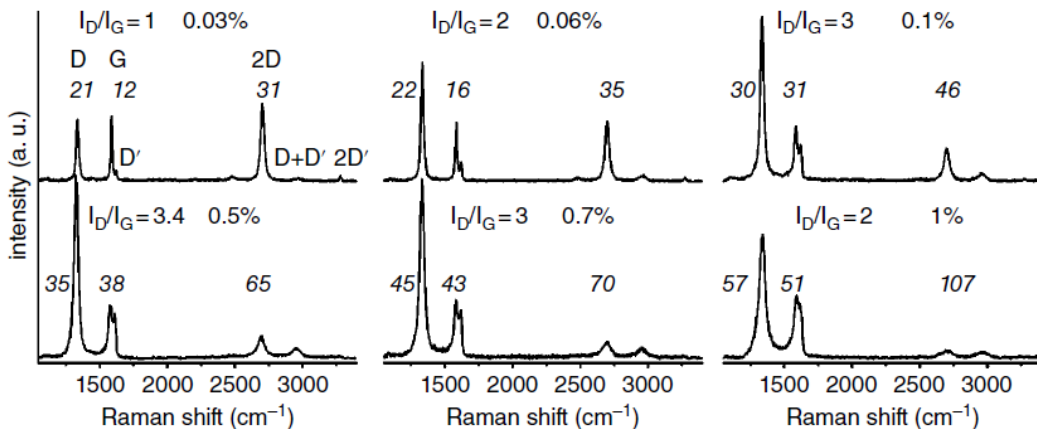
Γράφημα 4.3.2: Raman φάσματα αναγμένου οξειδίου του γραφενίου με πυκνότητα ατελειών 3% (αριστερά) και 0.03% (δεξιά) (Eigler et al., 2014)

Το γραφένιο με πυκνότητα ατελειών 0.03% παρουσιάζει στο παραπάνω γράφημα αναλογία έντασης κορυφών $I_D/I_G = 1$. Η κορυφή D είναι ευδιάκριτη αλλά αρκετά στενότερη σε σχέση με το δείγμα με μεγαλύτερη πυκνότητα ατελειών. Οι πλατιές σχετικά κορυφές εκείνες αντιστοιχούν σε πυκνότητα ατελειών περίπου 3% και υποδηλώνουν ότι δεν υπάρχει πρακτικά άθικτη κυψελίδα στο πλέγμα. Στο δείγμα με πυκνότητα ατελειών 0.03% μπορεί να υπολογιστεί η ύπαρξη 3300 ατόμων C ενώ στο δείγμα με πυκνότητα ατελειών 3% ο αντίστοιχος αριθμός είναι 33 άτομα C, με τον υπολογισμό όμως στη δεύτερη περίπτωση να είναι αβέβαιος λόγω των πολλών ατελειών.



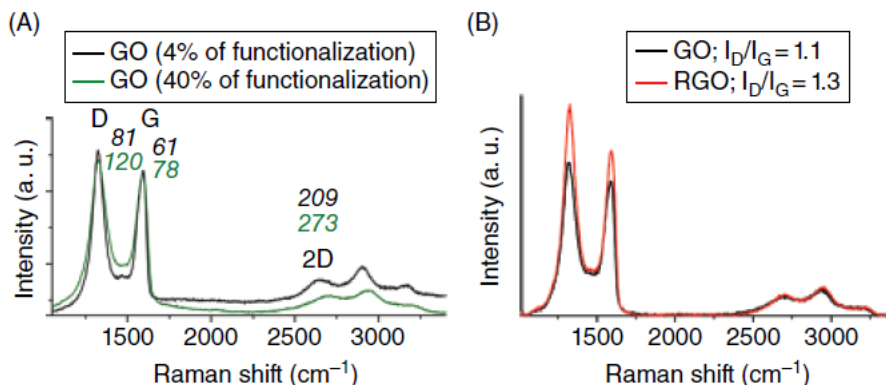
Γράφημα 4.3.3: Φάσματα Raman γραφενίου με διάφορους βαθμούς ατελειών από 0.005 έως 0.77% (Cancado et al., 2011)

Όταν η αναλογία έντασης κορυφών $I_D/I_G = 1$ η απόσταση μεταξύ ατελειών (L_D) ανέρχεται περίπου στα 10 nm.



Γράφημα 4.3.4: Φάσματα Raman αναγμένου οξειδίου του γραφενίου με διαφορετική πυκνότητα ατελειών από 0.03 έως 1% (Eigler & Hirsch, 2014)

Η τιμή Γ η οποία αναγράφεται με πλάγια γραφή στο παραπάνω γράφημα στις διάφορες κορυφές αντιστοιχεί στο πλάτος της κορυφής στο μισό του μεγίστου. Όσο μεγαλύτερη η πυκνότητα των ατελειών τόσο μεγαλύτερη η τιμή της μεταβλητής Γ.



Γράφημα 4.3.5: Φάσματα Raman οξειδίου του γραφενίου με βαθμό ενεργοποίησης 4 και 40% (αριστερά) και αναγμένου και μη οξειδίου του γραφενίου (δεξιά) (Eigler et al., 2012)

Ο λόγος έντασης κορυφών I_D/I_G και συγκεκριμένα η αύξηση του μπορεί να συνδεθεί εν μέρει και με την ανώτερη ποιότητα δείγματος. Επίσης, η κορυφή D, πέρα από δομικές ατέλειες όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, μπορεί να οφείλεται και σε τυχόν λειτουργικά πρόσθετα τόσο στο γραφένιο όσο και στο οξύδιό του (Eigler et al., 2013). Συνάμα, η ένταση της κορυφής G εξαρτάται κυρίως από τα άτομα άνθρακα που διεγείρει η δέσμη του laser και έτσι μας δίνει τη δυνατότητα να ξεχωρίσουμε ανάμεσα σε υπόστρωμα, άκρες νιφάδων, αναγμένο οξύδιο του γραφενίου και στρωμάτων αναγμένου οξειδίου του γραφενίου. Αντίστοιχα, η υψηλότερη ποιότητα αναγμένου οξειδίου του γραφενίου διαφαίνεται από μικρή τιμή Γ της κορυφής G (Eigler et al., 2014).

Ύστερα, τα φάσματα Raman του γραφίτη και γραφιτικών γενικότερα υλικών σαν το οξύδιο του γραφενίου έχουν ορισμένα κοινά χαρακτηριστικά όπως τις εξής κορυφές: D ($\approx 1385 \text{ cm}^{-1}$), G ($\approx 1580 \text{ cm}^{-1}$) και G' ή 2D ($\approx 2700 \text{ cm}^{-1}$) (Kochmann et al., 2011, Kaniyankandy et al., 2011, Ferrari et al., 2006, Malard et al., 2009, Reich et al., 2004, Ferrari e



t al., 2007). Η D κορυφή προέρχεται από μια επίδραση δεύτερης τάξης μεταξύ ενός φωνονίου και μιας ατέλειας στην sp^2 γραφική δομή, γι' αυτό και συχνά αποδίδεται σε αταξία σε sp^2 ανθρακικά υλικά. Η G κορυφή προέρχεται από τη σκέδαση Raman πρώτης τάξης σε γραφικά υλικά όπου ένα φωνόνιο από τη E_{2g} στάθμη προκαλεί οπτική δόνηση στον sp^2 άνθρακα. Η G' ή 2D κορυφή προέρχεται από μια διεργασία δύο φωνονίων με αντίθετη ορμή και εξαρτάται σημαντικά και αντίστροφα από τον αριθμό των στρωμάτων γραφενίου.

Επίσης, στο οξειδίο του γραφενίου ο λόγος των εντάσεων των κορυφών D και G είναι μια καλή ένδειξη για το περιεχόμενο ατελειών στο sp^2 ανθρακικό πλέγμα. Απ' τη μία, η D κορυφή στο οξειδίο του γραφενίου είναι πλατιά και έντονη, ενώ η G είναι σχετικά κατεσταλμένη, αρκετά πλατύτερη (Kudin et al., 2007) και κάποιες φορές μετατοπισμένη προς υψηλότερες συχνότητες (Chen et al., 2010, Eda et al., 2010). Η μετατόπιση αυτή μπορεί να οφείλεται σε τυχόν ντοπάρισμα του υλικού (Das et al., 2008), γεγονός αναμενόμενο (Ang et al., 2007, Vaggu et al., 2008).

Τέλος, στο οξειδίο του γραφενίου, ο λόγος των εντάσεων των κορυφών Raman μπορεί να υπολογιστεί με μερικές εμπειρικές σχέσεις χρησιμοποιώντας την απόσταση μεταξύ δύο γειτονικών ατελειών L_a , ανάλογα με το σημείο στο οποίο βρίσκονται οι ατέλειες. Σε περιοχές με μικρή ποσοστιαία ατελειών ισχύει:

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{C(\lambda)}{L_a^2} \quad (4.3.1)$$

Το λ είναι το μήκος κύματος διέγερσης Raman και $C(\lambda)$ μια εμπειρική παράμετρος: $C(\lambda) = 102 \text{ nm}^2$ για μήκος κύματος διέγερσης $\lambda = 514 \text{ nm}$ (Lucchese et al., 2010a). Ειδικότερα για το οξειδίο του γραφενίου το L_a καθορίζει το μέγεθος των γραφικών τομέων που περιβάλλονται από οξυγονούχες ομάδες. Για τις ατέλειες στις άκρες η εξίσωση Tuinstra-Koenig (Tuinstra et al., 1970) εφαρμόζεται καλύτερα:

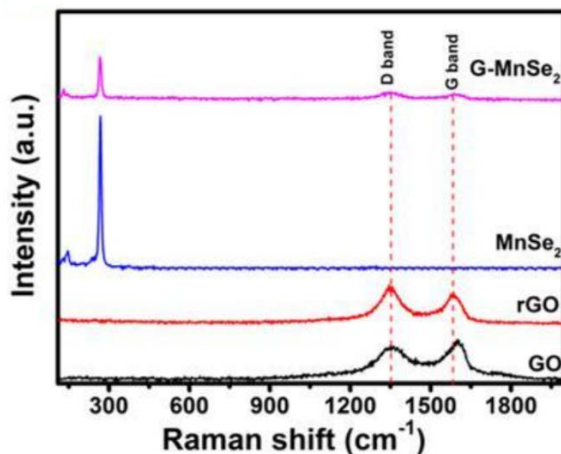
$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{C(\lambda)}{L_a} \quad (4.3.2)$$

Στη συγκεκριμένη $C(\lambda) = (2.4 \times 10^{-10} \text{ nm}^{-3}) \times \lambda^4$ (Cançado et al., 2006). Ύστερα, σε περιοχές με υψηλό ποσοστό ατελειών ο λόγος των εντάσεων εξαρτάται από το μέγεθος των γραφικών συμπλεγμάτων (Novoselov et al., 2005, Ferrari et al., 2000):

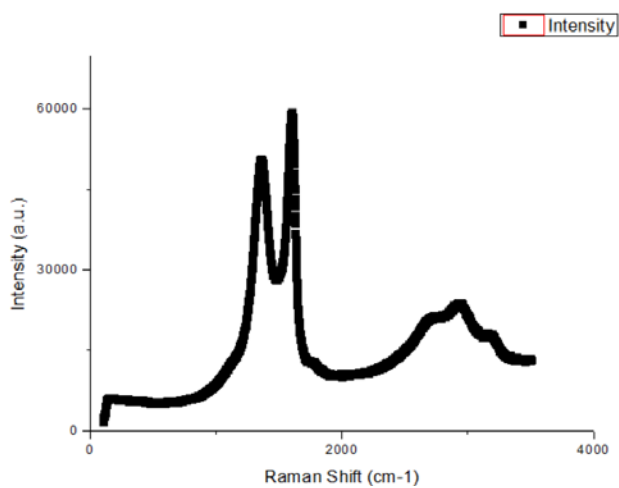
$$\frac{I_D}{I_G} = C'(\lambda)L_a \quad (4.3.3)$$

Στη συγκεκριμένη $C'(514 \text{ nm}) = 0.55 \text{ nm}^{-2}$ (Novoselov et al., 2005, Ferrari et al., 2000). Έτσι, προκύπτει ότι η αναλογία των εντάσεων αντικατοπτρίζει τη πυκνότητα των ατελειών στο οξειδίο του γραφενίου αλλά και το μέγεθος L_a των sp^2 -υβριδισμένων γραφικών συμπλεγμάτων άνθρακα τα οποία περιβάλλονται από sp^3 -υβριδισμένα ενεργοποιημένα κέντρα. Αξίζει να αναφερθεί ότι σε λεπτές μεμβράνες οξειδίου του γραφενίου και μαζικά δείγματα του ίδιου οξειδίου παρασκευασμένα με μέθοδο Hummers το μέγεθος των sp^2 τομέων υπολογίζεται στα 2.5-6 nm (Mattevi et al., 2009, Gómez-Navarro et al., 2007).

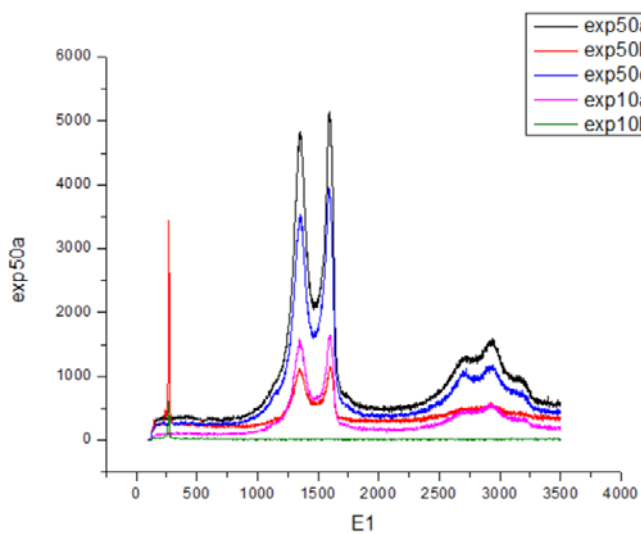
Στη περίπτωση του γραφενίου, η σπεκτροσκοπία Raman φανερώνει και την επιτυχία ή μη της επιφανειακής ενεργοποίησης. Η αύξηση της D κορυφής μετά την ενεργοποίηση είναι ενδεικτική δημιουργίας σκεδασμένων ατελειών, δηλαδή sp^3 -υβριδισμένων ατόμων άνθρακα σε ένα ειδήλως άθικτο sp^2 -υβριδισμένο ανθρακικό πλέγμα. Όσο μεγαλύτερη η D κορυφή, τόσο μεγαλύτερος ο βαθμός ενεργοποίησης.



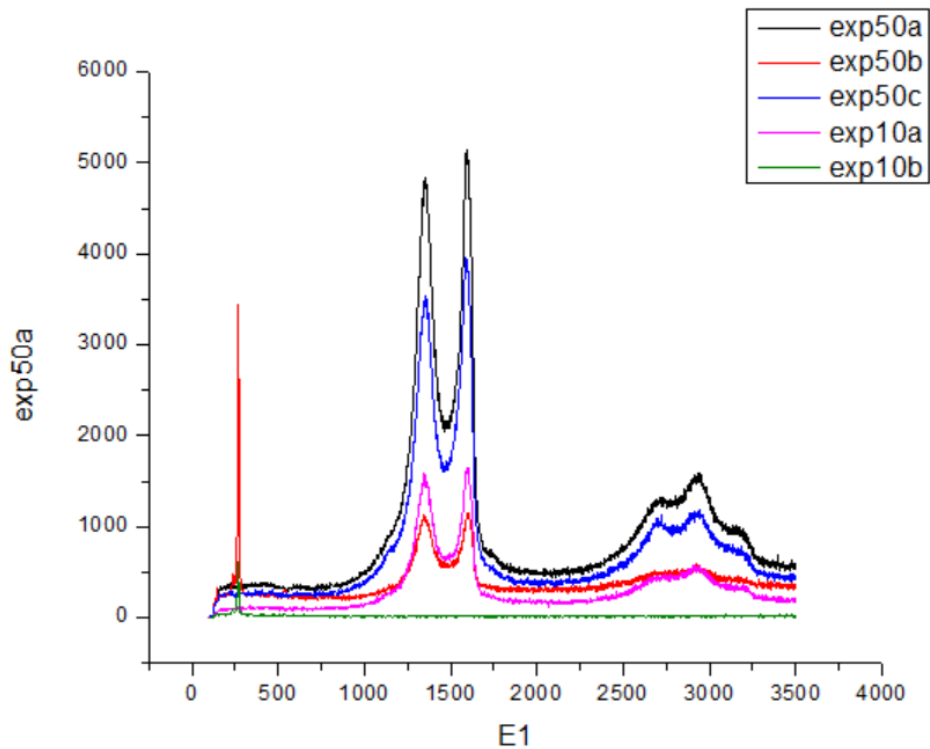
Γράφημα 4.3.6: Φάσματα Raman για GO, ανηγμένο GO, MnSe₂ και ανηγμένο GO διακοσμημένο με MnSe₂ (Balamuralitharan et al., 2017)



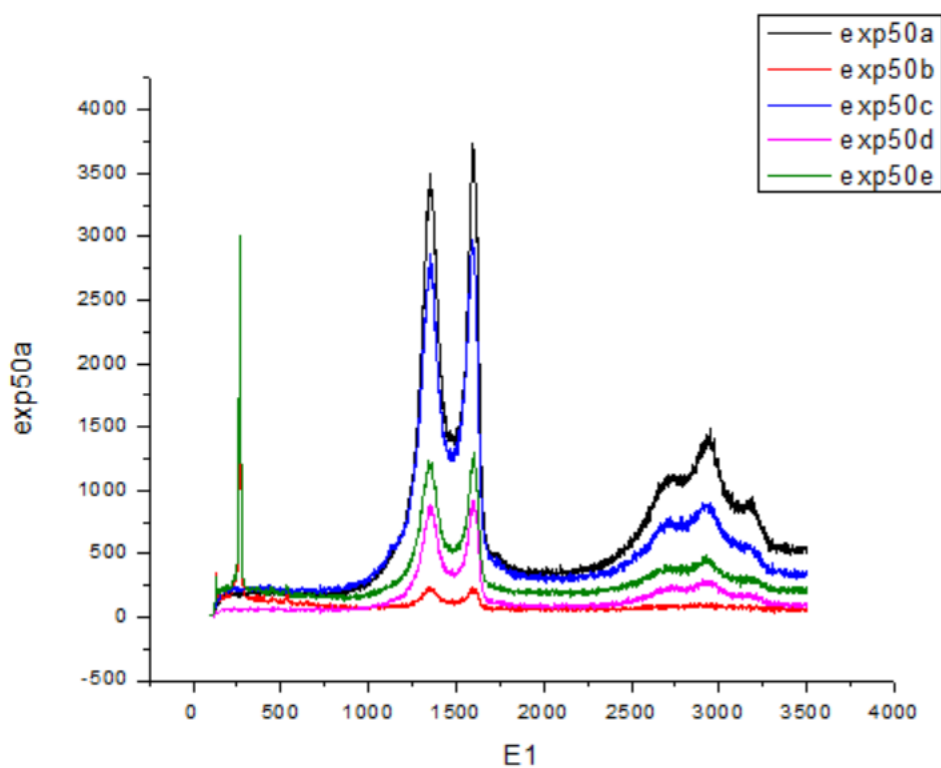
Γράφημα 4.3.7: Γράφημα Raman του GO



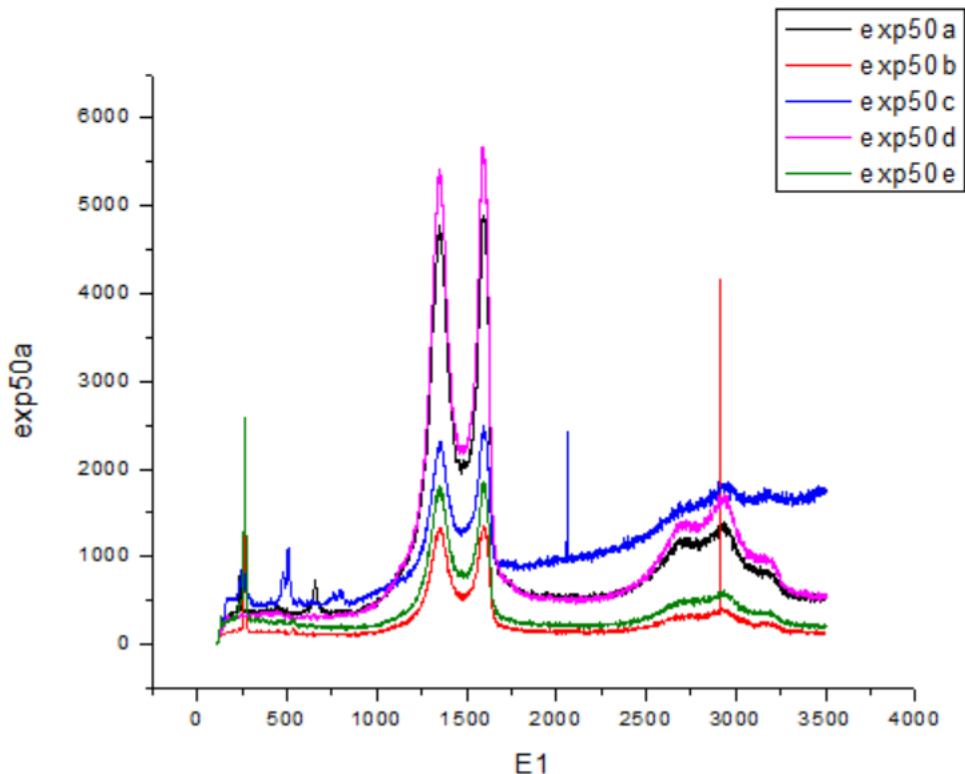
Γράφημα 4.3.8: Γράφημα Raman του δείγματος 13 σε πέντε σημεία



Γράφημα 4.3.9: Γράφημα Raman του δείγματος 14 σε πέντε σημεία



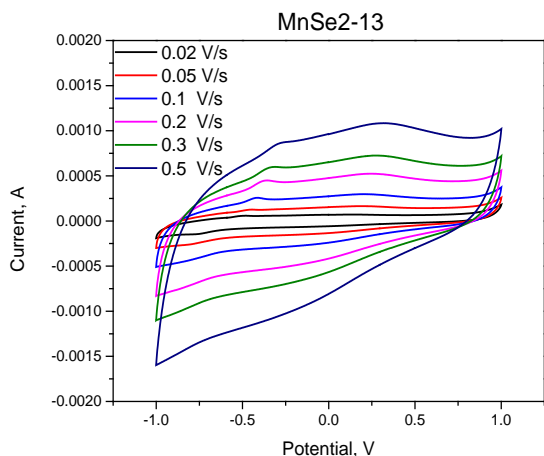
Γράφημα 4.3.10: Γράφημα Raman του δείγματος 15 σε πέντε σημεία



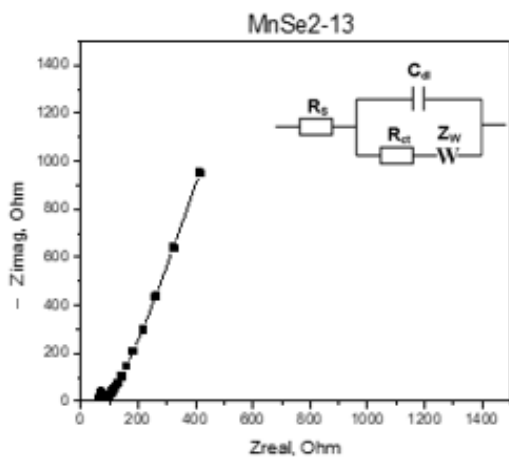
Γράφημα 4.3.11: Γράφημα Raman του δείγματος 16 σε πέντε σημεία

Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις Raman στα δείγματα 13-16 καθώς σύμφωνα με τις μεθόδους XRD και FTIR σε αυτά ήταν επιτυχημένη σε μεγαλύτερο βαθμό η σύνθεση. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με ένα inVia Raman (Renishaw) μικροσκόπιο με Laser Ar+(514.5nm). Σε καθένα από τα τέσσερα δείγματα πραγματοποιήθηκε μέτρηση σε πέντε σημεία τοπολογικού ενδιαφέροντος του δείγματος. Σύμφωνα με το γράφημα 4.3.1 και δεδομένου του πλάτους των κορυφών σε όλα τα δείγματα υπάρχουν ατέλειες. Μάλιστα, δεδομένου ότι ο λόγος των εντάσεων I_D/I_G των δύο κορυφών Raman κυμαίνεται από 0.9 έως 1 σε όλα τα δείγματα σύμφωνα με τα διαγράμματα 4.3.2, 4.3.3 και 4.3.4 το ποσοστό των ατελειών υπολογίζεται περίπου στο 0.03%, οπότε πρακτικά υπάρχει μικρός αριθμός άθικτων κυψελίδων στο ανθρακικό πλέγμα. Ο λόγος αυτός εν συγκρίσει με το μη διακοσμημένο GO έχει αυξηθεί. Επίσης, δεδομένης της τιμής του λόγου η απόσταση μεταξύ ατελειών υπολογίζεται περίπου στα $L_D = 10$ nm. Επιπλέον, Η κορυφή στα $250-300$ cm^{-1} στα δείγματα 13-16 δείγματα αποδίδεται σε σεληνίδια του μαγγανίου. Ωστόσο, δεδομένου ότι οι τρεις χαρακτηριστικές κορυφές : D (≈ 1385 cm^{-1}), G (≈ 1580 cm^{-1}) και G' ή 2D (≈ 2700 cm^{-1}) είναι ευδιάκριτες μόνο στο δείγμα 16 και μάλιστα κυρίως στα σημεία d και a μόνο εκεί θεωρείται επιτυχημένη η σύνθεση. Η D κορυφή προέρχεται από μια επίδραση δεύτερης τάξης μεταξύ ενός φωνονίου και μιας ατέλειας στην sp^2 γραφίτική δομή. Η G κορυφή προέρχεται από τη σκέδαση Raman πρώτης τάξης όπου ένα φωνόνιο από τη E_{2g} στάθμη προκαλεί οπτική δόνηση στον sp^2 άνθρακα. Η G' ή 2D κορυφή προέρχεται από μια διεργασία δύο φωνονίων με αντίθετη ορμή. Για τις κορυφές υπολογίζεται $\Gamma_D=350$ cm^{-1} , $\Gamma_G=250$ cm^{-1} και $\Gamma_{2G}=0$. Τέλος, δεδομένου ότι βρισκόμαστε σε περιοχή με υψηλό ποσοστό ατελειών και η μέτρηση έγινε με μήκος κύματος 500 nm, χρησιμοποιώντας τη σχέση 4.3.3 για $I_D/I_G=1$ και $C(514.5)=0.55$ nm^2 προκύπτει ότι η απόσταση μεταξύ γειτονικών ατελειών είναι $L_a=0.55$ nm.

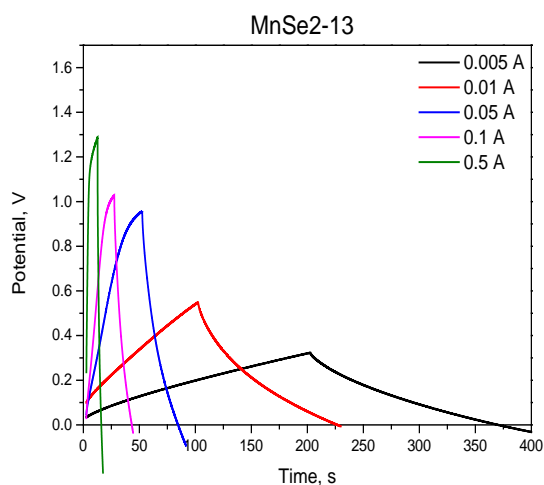
4.4 Κυκλική Βολταμετρία (CV) και Βολταμετρία Γραμμικής Σάρωσης (CH-CDH)



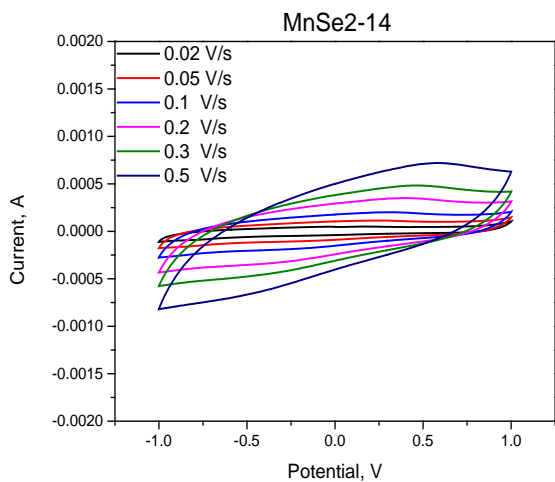
Γράφημα 4.4.1: Μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας για το δείγμα 13



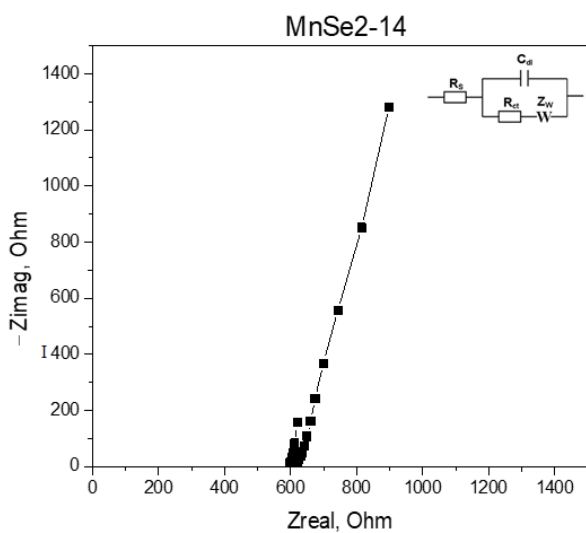
Γράφημα 4.4.2: Μετρήσεις ηλεκτροχημικής αντίστασης για το δείγμα 13



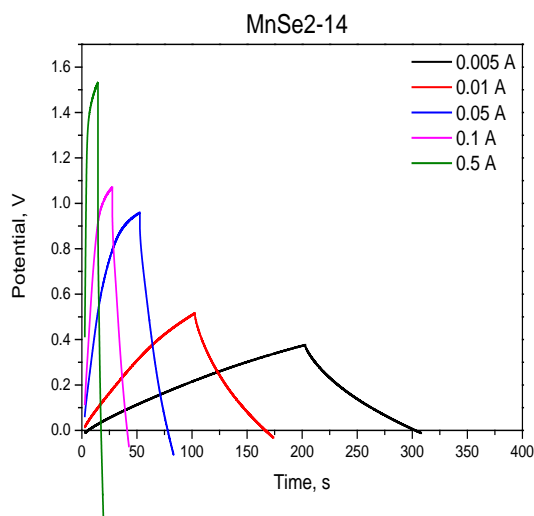
Γράφημα 4.4.3: Μετρήσεις γραμμικής βολταμετρίας σάρωσης για το δείγμα 13



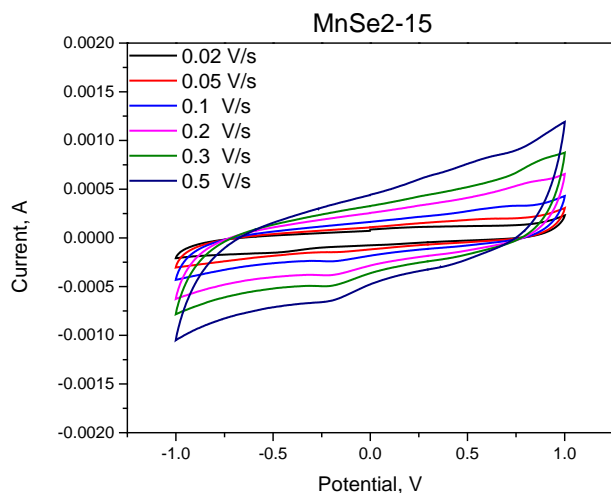
Γράφημα 4.4.4: Μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας για το δείγμα 14



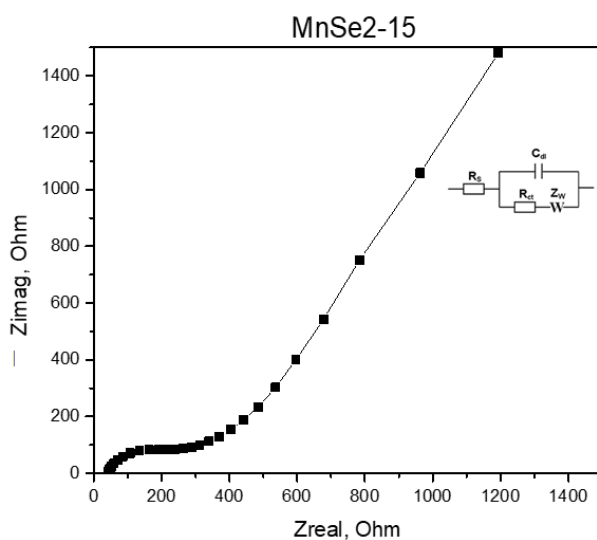
Γράφημα 4.4.5: Μετρήσεις ηλεκτροχημικής αντίστασης για το δείγμα 14



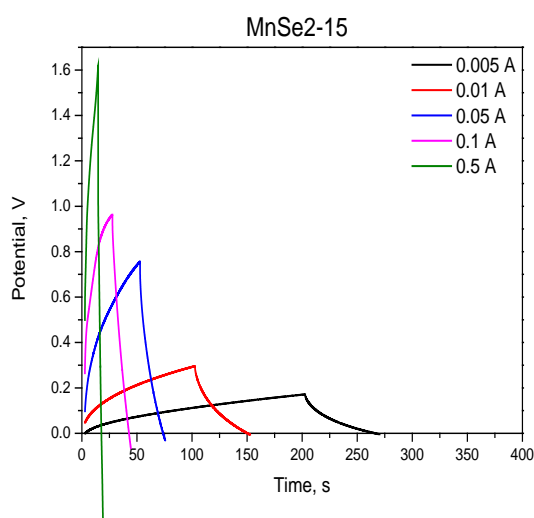
Γράφημα 4.4.6: Μετρήσεις γραμμικής βολταμετρίας σάρωσης για το δείγμα 14



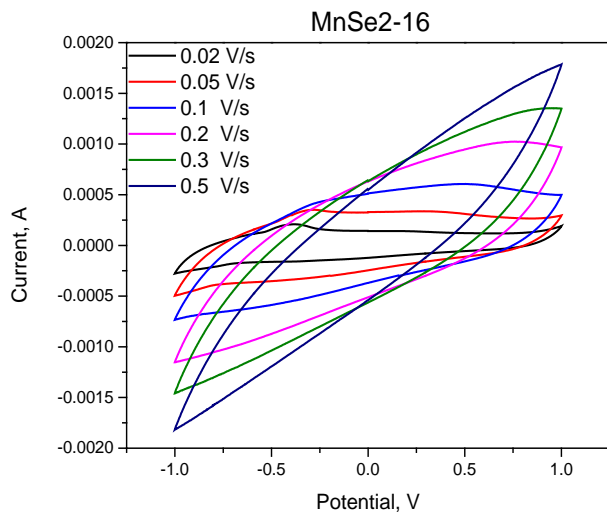
Γράφημα 4.4.7: Μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας για το δείγμα 15



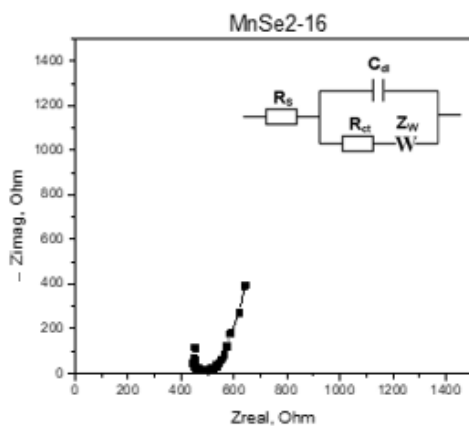
Γράφημα 4.4.8: Μετρήσεις ηλεκτροχημικής αντίστασης για το δείγμα 15



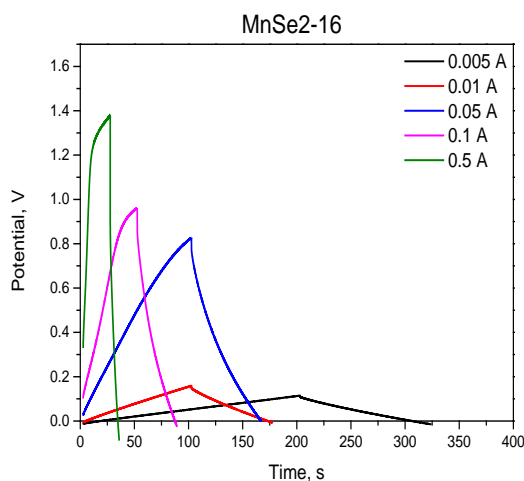
Γράφημα 4.4.9: Μετρήσεις γραμμικής βολταμετρίας σάρωσης για το δείγμα 15



Γράφημα 4.4.10: Μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας για το δείγμα 16



Γράφημα 4.4.11: Μετρήσεις ηλεκτροχημικής αντίστασης για το δείγμα 16



Γράφημα 4.4.12: Μετρήσεις γραμμικής βολταμετρίας σάρωσης για το δείγμα 16

Σε ποτενσιόμετρο Metrohm Autolab PGSTAT302 με ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl (3 M KCl) , αντίθετο ηλεκτρόδιο Pt, ηλεκτρόδιο εργασίας glassy carbon στο οποίο έχει επικαθίσει η ουσία μας χρησιμοποιώντας αιθανόλη (περίπου 42.2 μg σύνθετου υλικού) και ηλεκτρολύτη 0.5 M Na_2SO_4 πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας από 0.02 έως 0.5 V/s με διάταξη τριών ηλεκτροδίων, βολταμετρίας γραμμικής σάρωσης από 0.005 έως 0.5 mA με διάταξη δύο ηλεκτροδίων και ηλεκτροχημικής αντίστασης του ηλεκτροδίου εργασίας σε εύρος συχνοτήτων από 0.1 έως 100 kHz χρησιμοποιώντας το κύκλωμα του Randles για τη προσομοίωση. Από τις μετρήσεις αυτές υπολογίστηκε η χωρητικότητα με τρεις διαφορετικούς τρόπους. Οι τιμές της χωρητικότητας που προέκυψαν αλλά και η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε παρατίθενται παρακάτω:



Εικόνα 4.4.1: Διάταξη 3 ηλεκτροδίων για CV (αριστερά) και 2 ηλεκτροδίων για CH-CDH (δεξιά)

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η χωρητικότητα του άρτιου γραφίτη και του γραφενίου κυμαίνεται από 100 μέχρι 300 F g^{-1} (Kuila et al., 2013) ενώ τα ηλεκτρόδια τα οποία είναι κατασκευασμένα από ανηγμένο GO εμφανίζουν μεγάλη σταθερότητα για πολλούς κύκλους και χωρητικότητα από 200 -300 F g^{-1} (B. Liu et al., 2013, Yan et al., 2010). Μάλιστα, με τη διακόσμηση του GO με ενώσεις όπως χαλκογενίδια η χωρητικότητα του GO μπορεί να αυξηθεί στα 405 F g^{-1} ή ακόμη και στα 510 F g^{-1} σε χαμηλότερη πυκνότητα ρεύματος για τοπικές μορφολογίες νανοσφαίρας και στα 318 F g^{-1} για τοπικές μορφολογίες νανοσυρμάτων (Feng et al., 2014). Βάσει άλλων δημοσιεύσεων για το μεν μονοστρωματικό γραφένιο η χωρητικότητα υπολογίζεται περίπου στα 550 F g^{-1} (Zhai et al., 2011), για το δε GO ύστερα από θερμική κατεργασία (ανόπτηση στους 200°C) στα 315 F g^{-1} (Ye et al., 2012), ενώ για ανηγμένο με υδραζίνη GO στα 205 F g^{-1} (Y. Wang et al., 2009).



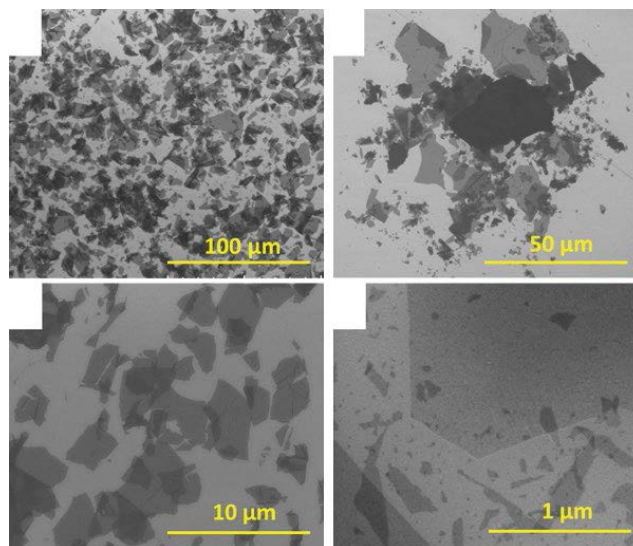
Πίνακας 4.4.1: Αποτελέσματα μετρήσεων κυκλικής βολταμετρίας, βολταμετρίας γραμμικής σάρωσης και μετρήσεων αντίστασης ηλεκτροδίου εργασίας

N	Sample	Capacitance of electrode from CV		Capacitance of electrode from CH-DCH		Capacitance of electrode from impedance (F/g)
		Scan rate (V/s)	Capacitance (F/g)	Current (mA)	Capacitance (F/g)	
1	MnSe₂-13	0.02	65.1	0.005	66.7	39.6
		0.05	56.7	0.01	58.2	
		0.1	50.7	0.05	35.9	
		0.2	43.6	0.1	30.5	
		0.3	39.5	0.5	28.7	
		0.5	34.2			
2	MnSe₂-14	0.02	43.3	0.005	32.0	29.4
		0.05	36.9	0.01	28.6	
		0.1	30.8	0.05	31.5	
		0.2	24.9	0.1	32.2	
		0.3	21.4	0.5	38.2	
		0.5	16.9			
3	MnSe₂-15	0.02	86.0	0.005	39.0	25.5
		0.05	49.9	0.01	35.0	
		0.1	37.7	0.05	33.0	
		0.2	29.4	0.1	38.3	
		0.3	24.9	0.5	32.8	
		0.5	19.8			
4	MnSe₂-16	0.02	130.9	0.005	113.0	95.5
		0.05	105.2	0.01	114.9	
		0.1	80.8	0.05	89.1	
		0.2	52.7	0.1	81.4	
		0.3	36.6	0.5	96.4	
		0.5	20.0			

Με βάση τις βιβλιογραφικές τιμές χωρητικότητας και τις τιμές του παραπάνω πίνακα, η μέγιστη τιμή χωρητικότητας η οποία υπολογίστηκε στα 114.9 F/g στο δείγμα 16 είναι αποδεκτή και δύναται να αυξηθεί με τροποποιήσεις στη σύνθεση του νανοϋβριδικού υλικού. Αξίζει να αναφερθεί ότι τα ηλεκτρόδια εργασίας εμφάνισαν μικρή σταθερότητα μετά από περιορισμένο αριθμό κύκλων.

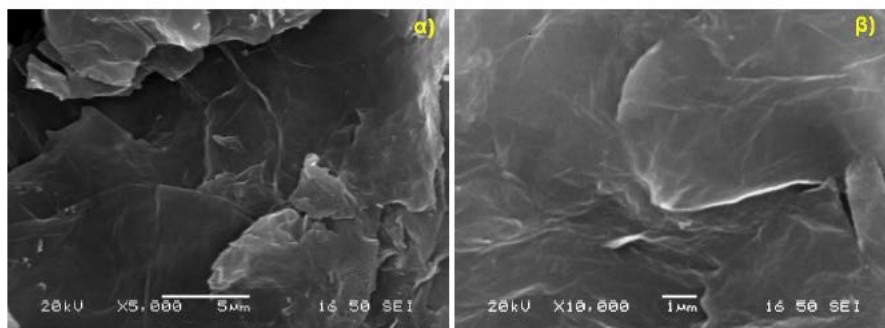
4.5 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Οι εικόνες SEM δημιουργούνται με την ανίχνευση και τη συλλογή δευτεροταγών ηλεκτρονίων τα οποία εκπέμπονται από τα άτομα του δείγματος όταν διεγερθούν από την ακτίνα ηλεκτρονίων (Dimiev et al., 2015). Αποτελεί μια χρονοβόρα και ιδιαίτερα δαπανηρή διαδικασία.



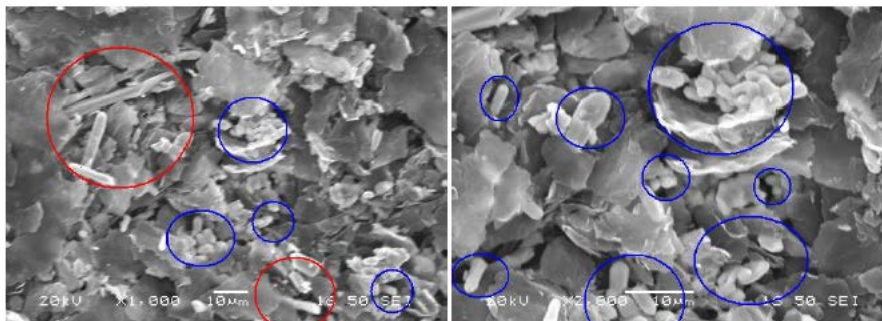
Εικόνα 4.5.1: Εικόνες SEM διάφορων δειγμάτων GO σε wafers Si/SiO₂ σε διαφορετικές μεγεθύνσεις

Με τη τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης είναι δυνατή η παρατήρηση εκατοντάδων νιφάδων σε μια περιοχή 200x200 μm. Το μέγεθος της νιφάδας, η ομαλότητα των άκρων και άλλα μορφολογικά χαρακτηριστικά είναι εύκολα διακριτά. Οι ανοιχτές γκρι περιοχές είναι νιφάδες μονού στρώματος άνθρακα, ενώ οι αδιαφανείς περιοχές είναι διστρωματικές ή τριστρωματικές όπου οι νιφάδες είτε έχουν διπλωθεί είτε έχουν επικάλυψη. Απαραίτητη προϋπόθεση για το σχηματισμό εικόνας κατά τη χρήση του SEM είναι η χρήση αγωγίμων στο σύνολό τους δοκιμίων και η ύπαρξη κατάλληλης σύνδεσης με τη γείωση, προς αποφυγή φθορισμών που κάνουν την εικόνα δυσδιάκριτη. Στην περίπτωση του δείγματος GO/MnSe₂_CTAB/PSS2 πραγματοποιήθηκε επίστρωση της προς εξέταση επιφάνειας με χρυσό.



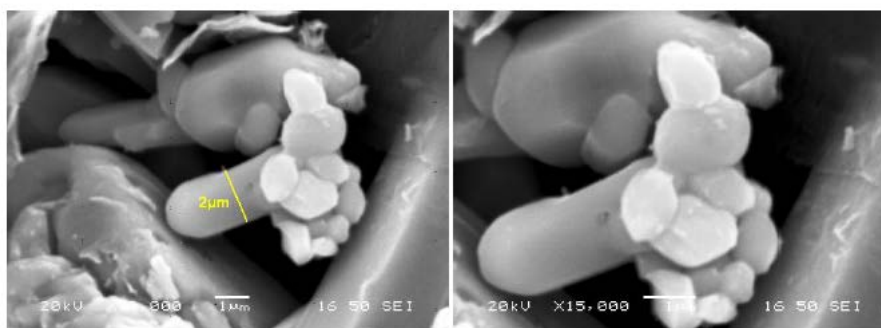
Εικόνα 4.5.2: Απεικόνιση GO με χρήση SEM σε μεγέθυνση 5000x (αριστερά) και 10000x (δεξιά)

Η εικόνα αυτή είναι χαρακτηριστική για οξείδιο του γραφενίου που παράχθηκε με τροποποιημένη μέθοδο Hummers. Διακρίνονται αποφλοιωμένα γραφενικά φύλλα, λεπτού πάχους και με την αύξηση της μεγέθυνσης γίνονται πιο διακριτές οι πτυχώσεις στην επιφάνεια των γραφενικών στρωμάτων.



Εικόνα 4.5.3: Απεικόνιση GO/MnSe₂_CTAB/PSS σε μεγέθυνση 1000x (αριστερά) και 2000x (δεξιά)

Ανάμεσα στα γραφενικά φύλλα του GO διακρίνονται οι νανοδομές των σεληνιδίων του μαγγανίου, οι οποίες εμφανίζονται με δύο μορφές, ως νανοράβδοι μήκους περίπου 25 µm (κόκκινοι κύκλοι) και ως κύλινδροι μικρότερου μήκους με σφαιρικά άκρα (μπλε κύκλοι). Σε μεγαλύτερη μεγέθυνση και με εστίαση σε περιοχή με μικροκυλίνδρους, είναι πιο διακριτό το σχήμα και το μέγεθός τους. Παρατηρείται ότι σχηματίζουν συσσωματώματα, σε κοντινές θέσεις ανάμεσα στα γραφενικά φύλλα, γεγονός που επηρεάζει την ομοιόμορφη κατανομή των νανοσωματιδίων στο νανοςύνθετο υλικό.



Εικόνα 4.5.4: Απεικόνιση συσσωματώματος GO/MnSe₂_CTAB/PSS σε μεγέθυνση 10000x (αριστερά) και 15000x (δεξιά)

Σε μεγαλύτερες μεγεθύνσεις ενός συσσωματώματος σεληνιδίου του μαγγανίου, παρατηρείται ένα κυλινδρικό στέλεχος διαμέτρου περίπου 2 µm, που στο ένα άκρο του έχουν ενσωματωθεί οκταεδρικοί, ωοειδείς αλλά και ακαθορίστου σχήματος μικρότεροι κρυσταλλικοί σχηματισμοί. Οι δομές των νανοσωματιδίων MnSe₂ παρουσιάζουν συνήθως κυβική μορφή με μήκος ακμής που κυμαίνεται από 5 έως 30 µm (Wu et al., 2004, Sobhani & Salavati-Niasari, 2013, Zhang et al., 2013, Sobhani & Salavati-Niasari, 2014).



Ενότητα 5: Συμπεράσματα

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η σύνθεση νανοϋβριδικών υλικών χαλκογενών και συγκεκριμένα οξειδίου του γραφενίου διακοσμημένο με δισεληνίδιο του μαγγανίου για εφαρμογές σε υπερπυκνωτές στο πλαίσιο της διπλωματικής μελέτης του προπτυχιακού προγράμματος της σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ.

Για τη παρασκευή των υλικών αυτών χρησιμοποιήθηκε μια διαλυτοθερμική μέθοδος και συγκεκριμένα ηλεκτροστατική αυτοσυναρμολόγηση υποβοηθούμενη με μικροκύματα και διαφορετικές ποσότητες και τύποι αντιδραστηρίων αλλά και πειραματικές συνθήκες με σκοπό την επιτυχία της σύνθεσης.

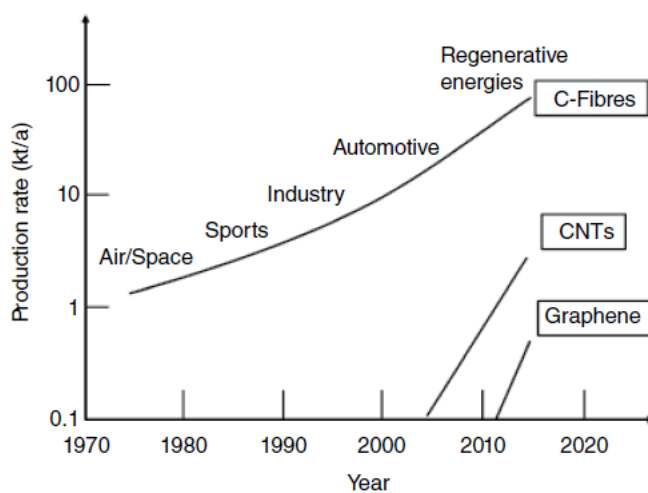
Στις παραπάνω ενότητες έγινε αναλυτική περιγραφή των πειραματικών διαδικασιών για τη σύνθεση του οξειδίου του γραφενίου και τη μετέπειτα διακόσμηση του καθώς και παρουσίαση και σχολιασμός των αποτελεσμάτων από την εξέταση των τελικών προϊόντων με διάφορες τεχνικές χαρακτηρισμού. Από τα παραπάνω προκύπτει ότι πραγματοποιήθηκε επιτυχής σύνθεση οξειδίου του γραφενίου με τη χρήση της τροποποιημένης μεθόδου Hummers. Επίσης, από την ανάλυση των φασμάτων XRD προκύπτει ότι έχει γίνει επιτυχής σύνθεση σεληνιδίων του μαγγανίου μόνο στα δείγματα 13-16. Ωστόσο, η ανάλυση των φασμάτων FTIR επιβεβαιώνει την επιτυχία της σύνθεσης μόνο στα δείγματα 15 και 16. Ύστερα, από την ανάλυση των φασμάτων Raman προέκυψε ότι η διασπορά του $MnSe_2$ πάνω στο GO δεν είναι ομοιόμορφη και ότι το τελικό έχει αρκετά μεγάλο ποσοστό ατελειών. Επιπλέον, από τον υπολογισμό χωρητικότητας με κυκλική βολταμετρία, βολταμετρία γραμμικής σάρωσης και μέτρηση ηλεκτροχημικής αντίστασης προέκυψε ότι η τελική χωρητικότητα στα επιτυχημένα δοκίμια είναι μικρότερη από τις βιβλιογραφικές τιμές αλλά επαρκής, μπορεί να αυξηθεί με τροποποιήσεις στη σύνθεση του νανοϋβριδικού υλικού και, κατά συνέπεια, το υλικό έχει προοπτικές για υλικό κατασκευής ηλεκτροδίων υπερπυκνωτών. Τέλος, από τις απεικονίσεις στο SEM προέκυψε ότι οι νανοδομές των σεληνιδίων του μαγγανίου εμφανίζονται ως ράβδοι και κύλινδροι με σφαιρικά άκρα, ανάμεσα στα γραφενικά φύλλα του GO. Αξίζει να αναφερθεί ότι παρατηρούνται συσσωματώματα των νανοδομών $GO/MnSe_2$, σε κοντινές θέσεις ανάμεσα στα γραφενικά φύλλα, γεγονός που επηρεάζει την ομοιόμορφη κατανομή των νανοσωματιδίων στο νανοςύνθετο υλικό.

Αναφορικά με τα δείγματα 1-12 όπου μετά την ανάλυση των γραφημάτων XRD διαπιστώθηκε η ύπαρξη κατά βάση τριγωνικού σεληνίου μπορούν να ακολουθηθούν μέθοδοι για την απομάκρυνσή του και τη περαιτέρω εξέταση της επιτυχίας της σύνθεσης. Οι μέθοδοι αυτές μπορούν να περιλαμβάνουν τη χρήση κάποιου διαλύτη μετά τον ακριβή προσδιορισμό του τύπου του σεληνίου όπως οξυχλωρικό σελήνιο στοχεύοντας διάφορες μορφές στοιχειακού σεληνίου, βενζόλιο στοχεύοντας άμορφο σελήνιο και χλωροφόρμιο στοχεύοντας μεταλλικό σελήνιο (Partington, 1950, Patnaik, 2003). Επίσης, μία από τις μεθόδους θα μπορούσε να είναι η πύρωση του υλικού στους $230^\circ C$ για 15' καθώς το σημείο τήξης του σεληνίου βρίσκεται στους $221^\circ C$ με κίνδυνο όμως απώλειας ποσότητας του συνθέτου (Balamuralitharan et al., 2017). Επιπλέον, με στόχο τη μείωση του θορύβου στα γραφήματα XRD και το περιορισμό της περίσσειας του σεληνίου ακόμη μια μέθοδος θα μπορούσε να είναι η αλλαγή της αναλογίας Mn^{2+}/Se^{2-} σε 2:1 ή 3:1 (Sarma et al., 2014). Τέλος, για βελτίωση της διασποράς του σεληνιδίου του μαγγανίου πάνω στο GO αλλά και αύξηση της χωρητικότητας του νανοςυνθέτου θα μπορούσε να μη γίνει παραγωγή του αρχικού οξειδίου του γραφενίου με τροποποιημένη

μέθοδο Hummers καθώς η συγκεκριμένη μέθοδος δεν ενδείκνυται συνήθως για εφαρμογές σε υπερπυκνωτές.

Εκτός από τις μεθόδους παρασκευής οξειδίου του γραφενίου που αναφέρθηκαν στο θεωρητικό μέρος, εμφανίζονται σταδιακά νέες οι οποίες προσπαθούν να επιλύσουν υπάρχοντα προβλήματα. Μια από τις υπό συζήτηση μεθόδους χρησιμοποιεί φερριτικό κάλιο ως οξειδωτικό μέσο και πυκνό υπερχλωρικό οξύ ως όξινο μέσο [Peng et al., 2015]. Η μέθοδος παρουσιάζει υψηλότερη ταχύτητα αντίδρασης σε σχέση με τους περισσότερους συνδυασμούς αντιδραστηρίων και είναι περιβαλλοντικά βιώσιμη καθώς δεν ανιχνεύεται μαγγάνιο στα όξινα απόβλητα. Η μέθοδος αυτή είναι ιδιαίτερα ελκυστική για τη παραγωγή του οξειδίου σε βιομηχανική κλίμακα αλλά δύναται και να δώσει χρήσιμα πειραματικά δεδομένα για τη κατανόηση του γενικότερου μηχανισμού σχηματισμού του οξειδίου.

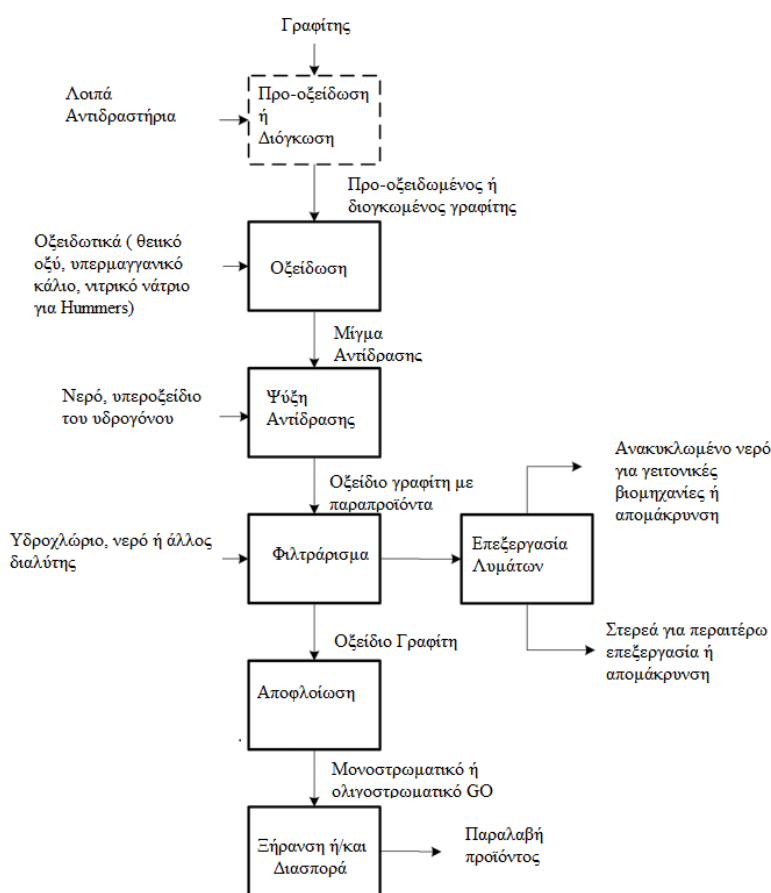
Συνεπώς, το ερώτημα δεν είναι αν το οξείδιο του γραφενίου μπορεί να μεταμορφώσει τις υπάρχουσες βιομηχανίες αλλά το πότε και συγκεκριμένα, το πότε θα μπορέσει να παραχθεί σε βιομηχανική κλίμακα με χαμηλό κόστος και ελεγχόμενη ποιότητα. Υπάρχουν ήδη αρκετοί τρόποι βιομηχανικής παραγωγής (Wan et al., 2012, Zhong et al., 2015, Zurutuza & Marinelli, 2014, Ren & Cheng, 2014). Για ηλεκτρονικές συσκευές υψηλής ποιότητας η καταλληλότερη μέθοδος είναι η χημική εναπόθεση ατμών (CVD) καθώς επιτρέπει ακριβή έλεγχο τυχόν ατελειών και στρωμάτων αλλά μπορεί να ενσωματωθεί εύκολα και στην υπάρχουσα βιομηχανία των ημιαγωγών. Για βιομηχανίες που απαιτούν μεγάλες ποσότητες όπως αυτές της αποθήκευσης ενέργειας, της μετατροπής ενέργειας και των επιστρώσεων η top down προσέγγιση που βασίζεται στην υδατοχημική αποφλοίωση του γραφίτη είναι προτιμώμενη (Zhong et al., 2015), καθώς η πρώτη ύλη υπάρχει σε αφθονία και το κόστος παραγωγής είναι περιορισμένο.



Εικόνα 5.1: Ετήσια παραγωγή ινών άνθρακα, νανοσωλήνων άνθρακα και γραφενίου 1970-2014 (Greil, 2014)

Η ανάγκη αντικατάσταση υλικών όπως το ITO (indium tin oxide) σε υλικά όπως οι διαφανείς αγωγιμες μεμβράνες είναι μεγάλη λόγω κόστους και διαθεσιμότητας. Οι τρεις μορφές της πιθανότερης πρώτης ύλης δηλαδή του γραφίτη είναι ο φλεβικός γραφίτης, η νιφάδα γραφίτη και ο άμορφος/μικροκρυσταλλικός γραφίτης. Ωστόσο, ο φλεβικός γραφίτης που αποτελεί τη πιο καθαρή μορφή παράγεται μόνο από δύο ορυχεία στη Σρι Λάνκα με

περιορισμένες δυνατότητες (Wissler, 2006) και απαρτίζει μόλις το 1% της παγκόσμιας παραγωγής γραφίτη (Garside, 2021). Η νιφάδα γραφίτη από την άλλη είναι η κύρια πηγή φυσικού γραφίτη που χρησιμοποιείται στην έρευνα και ανάπτυξη του GO με κύριο παραγωγό τη Κίνα και χώρες όπως ο Καναδάς, η Βραζιλία και η Αυστραλία να ακολουθούν (Franli, 2021). Οι τιμές της εκτείνονται από 750\$ έως 1350\$ ανά τόνο αλλά υπόκεινται σε αυξήσεις οι οποίες μπορούν να επηρεάσουν την εμπορευματοποίηση του GO (Northern Graphite Corporation, Graphite Pricing, 2021). Ο άμορφος γραφίτης είναι η φθηνότερη μορφή γραφίτη και βρίσκεται σε αφθονία, όμως μπορεί να αποτελεί μειονέκτημα σε τυχόν διακόσμηση του υλικού. Ο διογκωμένος γραφίτης μπορεί να διευκολύνει την οξείδωση αλλά απαιτεί ένα επιπλέον βήμα στη παραγωγική διαδικασία, ενώ ο τεχνητός γραφίτης μπορεί να βελτιώσει τη κινητική της αντίδρασης οξείδωσης αλλά είναι ιδιαίτερα κοστοβόρος (Z. -S. Wu et al., 2009, Hantel et al., 2011, Burress et al., 2010).



Εικόνα 5.2 : Διάγραμμα ροής μια πιθανής διαδικασίας παραγωγής GO (Dreyer et al., 2014, Dreyer et al., 2010, Kovtyukhova et al., 1999, Z. -S. Wu et al., 2009)

Για τη παραγωγή του GO από γραφίτη απαιτούνται διάφορα χημικά σκευάσματα. Για την οξείδωση του συνήθως απαιτείται θειικό οξύ το οποίο κοστίζει 75\$ με 80\$ ανά τόνο (Sulphuric Acid Price Trend and Forecast, 2022) το οποίο μπορεί να αντικατασταθεί από φωσφορικό οξύ. Ένα άλλο επικίνδυνο χημικό το οποίο χρησιμοποιείται είναι το υπερμαγγανικό κάλιο το οποίο κοστίζει 4768\$ ανά τόνο (U.S. International Trade Commission, 2015) με πιθανούς οικονομικότερους προμηθευτές (C. Peng et al., 2015). Δεδομένου ότι σε μια τυπική τροποποιημένη μέθοδο Hummers χρησιμοποιείται σε λόγο 3:1 ως προς το γραφίτη



χρήζει ιδιαίτερης σημασίας η μείωση του κόστους προμήθειας του ή η αντικατάσταση με υλικά όπως K_2FeO_4 σε θειϊκό οξύ (C. Peng et al., 2015) το οποίο όμως δε παράγεται σε βιομηχανική κλίμακα με κόστος της τάξης των 2\$ ανά γραμμάριο (Coops, 2010).

Οι κίνδυνοι που ελοχεύουν από τη χρήση νιτρικού νατρίου και υπερμαγγανικού καλίου πρέπει να αντιμετωπιστούν. Στη πρώτη περίπτωση μια πιθανή λύση είναι η πλήρης παράλειψη της ένωσης η οποία θα εξάλειφε παράλληλα την ανάγκη καθαρισμού των λυμμάτων από ιόντα νατρίου και νιτρικά ιόντα. Στη δεύτερη περίπτωση, μια πιθανή λύση είναι η εγκατάσταση συστημάτων ελέγχου θερμοκρασίας, συναγερμών και ψυκτικού περιβλήματος στους αντιδραστήρες αλλά και η προσθήκη των αντιδραστηρίων κατά μήκος πολλών αντιδραστήρων. Επιπλέον, η αύξηση της απόδοσης της παραγωγής θα μείωνε την ανάγκη του διαχωρισμού τυχόν ανοξειδωτού γραφίτη και μπορεί να επιτευχθεί με ένα αρχικό βήμα προοξειδωσης (Konvyukhona et al., 1999), αύξηση του χρόνου αντίδρασης, προσθήκη περίσσιας υπερμαγγανικού καλίου, αλλαγή του μεγέθους των εισαγόμενων σωματιδίων γραφίτη (Chen et al., 2015) ή με αλλαγή του τύπου του αντιδραστήρα οξειδωσης και, κατά συνέπεια, του τύπου της ροής (Park et al., 2015). Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, ο τυχόν ανοξειδωτος γραφίτης πρέπει να απομακρυνθεί το οποίο μπορεί να επιτευχθεί λόγω βάρους των γραφιτικών νιφάδων με δεξαμενές ηρεμίας όπου θα συλέγεται στο πυθμένα αντί για φυγόκεντρους αντλίες (Green & Perry, 2007). Επιπλέον, για την απομάκρυνση ανεπιθύμητων ιόντων στο GO μπορούν να πραγματοποιηθούν διάφορες μέθοδοι είτε dead end είτε cross flow φιλτράρισμα αφού πρώτα γίνει διαδοχική έκπλυση με υδροχλώριο και ακετόνη (και όχι νερό) για τα μεταλλικά ιόντα. Ιόντα στα λύματα μπορούν να απομακρυνθούν και με την ανάμιξη αντίθετων ιόντων για τη δημιουργία και στη συνέχεια εύκολη απομάκρυνση αδιάλυτων συσσωμάτων (Guyer, 1998). Η απομάκρυνση τέτοιων ιόντων και αλάτων διευκολύνουν την αποθήκευση του GO και το καθιστούν μη εύφλεκτο (Krishnan et al., 2012). Τέλος, για τη τελική ξήρανση του GO είναι προτιμώμενη και οικονομικότερη η ξήρανση μέσω ψεκασμού (C. Peng et al., 2015) και όχι ψύξης υπό κενό (Green & Perry, 2007)



Βιβλιογραφία

- Ahmed, F., & Rodrigues, D. F. (2013). Investigation of acute effects of graphene oxide on wastewater microbial community: A case study. *Journal of Hazardous Materials*, 33–39. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.03.064>
- Ambrosi, A., Chua, C. K., Bonanni, A., & Pumera, M. (2012). Lithium Aluminum Hydride as Reducing Agent for Chemically Reduced Graphene Oxides. *Chemistry of Materials*, 12, 2292–2298. <https://doi.org/10.1021/cm300382b>
- Ambrosi, A., & Pumera, M. (2013). Precise Tuning of Surface Composition and Electron-Transfer Properties of Graphene Oxide Films through Electroreduction. *Chemistry - A European Journal*, 15, 4748–4753. <https://doi.org/10.1002/chem.201204226>
- Anand, K., Singh, O., Singh, M. P., Kaur, J., & Singh, R. C. (2014). Hydrogen sensor based on graphene/ZnO nanocomposite. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 409–415. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.01.029>
- Ang, P. K., Wang, S., Bao, Q., Thong, J. T. L., & Loh, K. P. (2009). High-Throughput Synthesis of Graphene by Intercalation–Exfoliation of Graphite Oxide and Study of Ionic Screening in Graphene Transistor. *ACS Nano*, 11, 3587–3594. <https://doi.org/10.1021/nn901111s>
- Bae, S., Kim, H., Lee, Y., Xu, X., Park, J.-S., Zheng, Y., Balakrishnan, J., Lei, T., Ri Kim, H., Song, Y. I., Kim, Y.-J., Kim, K. S., Özyilmaz, B., Ahn, J.-H., Hong, B. H., & Iijima, S. (2010). Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature Nanotechnology*, 8, 574–578. <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.132>
- Bae, S.-Y., Jeon, I.-Y., Yang, J., Park, N., Shin, H. S., Park, S., Ruoff, R. S., Dai, L., & Baek, J.-B. (2011). Large-Area Graphene Films by Simple Solution Casting of Edge-Selectively Functionalized Graphite. *ACS Nano*, 6, 4974–4980. <https://doi.org/10.1021/nn201072m>
- Balamuralitharan, B., Karthick, S. N., Balasingam, S. K., Hemalatha, K. V., Selvam, S., Raj, J. A., Prabakar, K., Jun, Y., & Kim, H.-J. (2017). Hybrid Reduced Graphene Oxide/Manganese Diselenide Cubes: A New Electrode Material for Supercapacitors. *Energy Technology*, 11, 1953–1962. <https://doi.org/10.1002/ente.201700097>
- Banwell, C. N. (1994). *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*.
- Basu, S., Lee, M. C., & Wang, Y.-H. (2014). Graphene-based electrodes for enhanced organic thin film transistors based on pentacene. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 31, 16701. <https://doi.org/10.1039/c3cp55440f>
- Blake, P., Brimicombe, P. D., Nair, R. R., Booth, T. J., Jiang, D., Schedin, F., Ponomarenko, L. A., Morozov, S. V., Gleeson, H. F., Hill, E. W., Geim, A. K., & Novoselov, K. S. (2008). Graphene-Based Liquid Crystal Device. *Nano Letters*, 6, 1704–1708. <https://doi.org/10.1021/nl080649i>
- Boehm, H.-P., Clauss, A., & Hofmann, U. (1961). Graphite oxide and its membrane properties. *Journal de Chimie Physique*, 141–147. <https://doi.org/10.1051/jcp/1961580141>



- Bonaccorso, F., Sun, Z., Hasan, T., & Ferrari, A. C. (2010). Graphene photonics and optoelectronics. *Nature Photonics*, 9, 611–622. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2010.186>
- Bundgaard, E., Hagemann, O., Manceau, M., Jørgensen, M., & Krebs, F. C. (2010). Low Band Gap Polymers for Roll-to-Roll Coated Polymer Solar Cells. *Macromolecules*, 19, 8115–8120. <https://doi.org/10.1021/ma1015903>
- Burress, J. W., Gadipelli, S., Ford, J., Simmons, J. M., Zhou, W., & Yildirim, T. (2010). Graphene Oxide Framework Materials: Theoretical Predictions and Experimental Results. *Angewandte Chemie International Edition*, 47, 8902–8904. <https://doi.org/10.1002/anie.201003328>
- Cançado, L. G., Jorio, A., Ferreira, E. H. M., Stavale, F., Achete, C. A., Capaz, R. B., Moutinho, M. V. O., Lombardo, A., Kulmala, T. S., & Ferrari, A. C. (2011). Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies. *Nano Letters*, 8, 3190–3196. <https://doi.org/10.1021/nl201432g>
- Cançado, L. G., Takai, K., Enoki, T., Endo, M., Kim, Y. A., Mizusaki, H., Jorio, A., Coelho, L. N., Magalhães-Paniago, R., & Pimenta, M. A. (2006). General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 16, 163106. <https://doi.org/10.1063/1.2196057>
- Chang, Y., Yang, S.-T., Liu, J.-H., Dong, E., Wang, Y., Cao, A., Liu, Y., & Wang, H. (2011). In vitro toxicity evaluation of graphene oxide on A549 cells. *Toxicology Letters*, 3, 201–210. <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2010.11.016>
- Chen, J., Li, Y., Huang, L., Li, C., & Shi, G. (2015). High-yield preparation of graphene oxide from small graphite flakes via an improved Hummers method with a simple purification process. *Carbon*, 826–834. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.10.033>
- Chen, J.-H., Jang, C., Xiao, S., Ishigami, M., & Fuhrer, M. S. (2008). Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂. *Nature Nanotechnology*, 4, 206–209. <https://doi.org/10.1038/nnano.2008.58>
- Chen, J.-L., & Yan, X.-P. (2010). A dehydration and stabilizer-free approach to production of stable water dispersions of graphene nanosheets. *Journal of Materials Chemistry*, 21, 4328. <https://doi.org/10.1039/c000177e>
- Chen, J.-L., Yan, X.-P., Meng, K., & Wang, S.-F. (2011). Graphene Oxide Based Photoinduced Charge Transfer Label-Free Near-Infrared Fluorescent Biosensor for Dopamine. *Analytical Chemistry*, 22, 8787–8793. <https://doi.org/10.1021/ac2023537>
- Chen, X., Snyder, C. L., Truksa, M., Shah, S., & Weselake, R. J. (2011). *sn*-Glycerol-3-phosphate acyltransferases in plants. *Plant Signaling & Behavior*, 11, 1695–1699. <https://doi.org/10.4161/psb.6.11.17777>
- Cheng, B., & Samulski, E. T. (2003). Rapid, high yield, solution-mediated transformation of polycrystalline selenium powder into single-crystal nanowires. Electronic supplementary information (ESI) available: histogram of diameter distribution of as-prepared single-



crystalline trigonal selenium nanowires. See <http://www.rsc.org/suppdata/cc/b3/b303755j/>. *Chemical Communications*, 16, 2024. <https://doi.org/10.1039/b303755j>

Coons, R. (2010). *New Production Process Slashes Potassium Ferrate Price* | www.inknowvation.com. HOME | [Www.Inknowvation.Com](http://www.inknowvation.com).
<https://www.inknowvation.com/sbir/story/new-production-process-slashes-potassium-ferrate-price>

Das, A., Pisana, S., Chakraborty, B., Piscanec, S., Saha, S. K., Waghmare, U. V., Novoselov, K. S., Krishnamurthy, H. R., Geim, A. K., Ferrari, A. C., & Sood, A. K. (2008). Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor. *Nature Nanotechnology*, 4, 210–215. <https://doi.org/10.1038/nnano.2008.67>

Dawlaty, J. M., Shivaraman, S., Strait, J., George, P., Chandrashekhar, M., Rana, F., Spencer, M. G., Veksler, D., & Chen, Y. (2008). Measurement of the optical absorption spectra of epitaxial graphene from terahertz to visible. *Applied Physics Letters*, 13, 131905. <https://doi.org/10.1063/1.2990753>

Deng, H., Li, X., Peng, Q., Wang, X., Chen, J., & Li, Y. (2005). Monodisperse Magnetic Single-Crystal Ferrite Microspheres. *Angewandte Chemie International Edition*, 18, 2782–2785. <https://doi.org/10.1002/anie.200462551>

Dimiev, A., Kosynkin, D. V., Alemany, L. B., Chaguine, P., & Tour, J. M. (2012). Pristine Graphite Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 5, 2815–2822. <https://doi.org/10.1021/ja211531y>

Dimiev, A. M., Alemany, L. B., & Tour, J. M. (2012). Graphene Oxide. Origin of Acidity, Its Instability in Water, and a New Dynamic Structural Model. *ACS Nano*, 1, 576–588. <https://doi.org/10.1021/nn3047378>

Dimiev, A. M., & Eigler, S. (2016). *Graphene Oxide*. John Wiley & Sons.
Dimiev, A. M., & Polson, T. A. (2015). Contesting the two-component structural model of graphene oxide and reexamining the chemistry of graphene oxide in basic media. *Carbon*, 544–554. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.05.058>

Dodson, B. (2014, February 3). *Graphene-based nano-antennas may enable cooperating smart dust swarms*. New Atlas. <https://newatlas.com/graphene-nano-antennas-smart-dust-swarm/30373/>

Dong, Y., Shao, J., Chen, C., Li, H., Wang, R., Chi, Y., Lin, X., & Chen, G. (2012). Blue luminescent graphene quantum dots and graphene oxide prepared by tuning the carbonization degree of citric acid. *Carbon*, 12, 4738–4743. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.06.002>

Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., & Ruoff, R. S. (2010). The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.*, 1, 228–240. <https://doi.org/10.1039/b917103g>

Dreyer, D. R., Todd, A. D., & Bielawski, C. W. (2014). Harnessing the chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, 15, 5288. <https://doi.org/10.1039/c4cs00060a>



- Du, Y., Xue, Q., Zhang, Z., & Xia, F. (2014). Great enhancement in H₂ response using graphene-based Schottky junction. *Materials Letters*, 151–153. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.07.141>
- Dutta, D., Hazra, S. K., Das, J., Sarkar, C. K., & Basu, S. (2015). Studies on p-TiO₂/n-graphene heterojunction for hydrogen detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 84–92. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.02.009>
- Eda, G., & Chhowalla, M. (2010). Chemically Derived Graphene Oxide: Towards Large-Area Thin-Film Electronics and Optoelectronics. *Advanced Materials*, 22, 2392–2415. <https://doi.org/10.1002/adma.200903689>
- Eda, G., Fanchini, G., & Chhowalla, M. (2008). Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material. *Nature Nanotechnology*, 5, 270–274. <https://doi.org/10.1038/nnano.2008.83>
- Eigler, S. (2014). Mechanistic insights into the reduction of graphene oxide addressing its surfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 37, 19832–19835. <https://doi.org/10.1039/c4cp03168g>
- Eigler, S., Dotzer, C., & Hirsch, A. (2012). Visualization of defect densities in reduced graphene oxide. *Carbon*, 10, 3666–3673. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.03.039>
- Eigler, S., Dotzer, C., Hof, F., Bauer, W., & Hirsch, A. (2013). Sulfur Species in Graphene Oxide. *Chemistry - A European Journal*, 29, 9490–9496. <https://doi.org/10.1002/chem.201300387>
- Eigler, S., Enzelberger-Heim, M., Grimm, S., Hofmann, P., Kroener, W., Geworski, A., Dotzer, C., Röckert, M., Xiao, J., Papp, C., Lytken, O., Steinrück, H.-P., Müller, P., & Hirsch, A. (2013). Wet Chemical Synthesis of Graphene. *Advanced Materials*, 26, 3583–3587. <https://doi.org/10.1002/adma.201300155>
- Eigler, S., & Hirsch, A. (2014). Chemistry with Graphene and Graphene Oxide-Challenges for Synthetic Chemists. *Angewandte Chemie International Edition*, 30, 7720–7738. <https://doi.org/10.1002/anie.201402780>
- Eigler, S., Hof, F., Enzelberger-Heim, M., Grimm, S., Müller, P., & Hirsch, A. (2014). Statistical Raman Microscopy and Atomic Force Microscopy on Heterogeneous Graphene Obtained after Reduction of Graphene Oxide. *The Journal of Physical Chemistry C*, 14, 7698–7704. <https://doi.org/10.1021/jp500580g>
- Englert, J. M., Vecera, P., Knirsch, K. C., Schäfer, R. A., Hauke, F., & Hirsch, A. (2013). Scanning-Raman-Microscopy for the Statistical Analysis of Covalently Functionalized Graphene. *ACS Nano*, 6, 5472–5482. <https://doi.org/10.1021/nn401481h>
- Esfandiar, A., Ghasemi, S., Irajizad, A., Akhavan, O., & Gholami, M. R. (2012). The decoration of TiO₂/reduced graphene oxide by Pd and Pt nanoparticles for hydrogen gas sensing. *International Journal of Hydrogen Energy*, 20, 15423–15432. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.08.011>



- Esfandiari, Ali, Irajizad, A., Akhavan, O., Ghasemi, S., & Gholami, M. R. (2014). Pd-WO₃/reduced graphene oxide hierarchical nanostructures as efficient hydrogen gas sensors. *International Journal of Hydrogen Energy*, *15*, 8169–8179. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.03.117>
- Feicht, P., Kunz, D. A., Lerf, A., & Brey, J. (2014). Facile and scalable one-step production of organically modified graphene oxide by a two-phase extraction. *Carbon*, *229*–234. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.08.061>
- Feng, X., Chen, N., Zhang, Y., Yan, Z., Liu, X., Ma, Y., Shen, Q., Wang, L., & Huang, W. (2014). The self-assembly of shape controlled functionalized graphene–MnO₂ composites for application as supercapacitors. *J. Mater. Chem. A*, *24*, 9178–9184. <https://doi.org/10.1039/c3ta15402e>
- Fernández-Merino, M. J., Guardia, L., Paredes, J. I., Villar-Rodil, S., Solís-Fernández, P., Martínez-Alonso, A., & Tascón, J. M. D. (2010). Vitamin C Is an Ideal Substitute for Hydrazine in the Reduction of Graphene Oxide Suspensions. *The Journal of Physical Chemistry C*, *14*, 6426–6432. <https://doi.org/10.1021/jp100603h>
- Ferrari, A. C., Meyer, J. C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., Piscanec, S., Jiang, D., Novoselov, K. S., Roth, S., & Geim, A. K. (2006). Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Physical Review Letters*, *18*. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.97.187401>
- Ferrari, A. C., & Robertson, J. (2000). Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, *20*, 14095–14107. <https://doi.org/10.1103/physrevb.61.14095>
- Ferrari, Andrea C. (2007). Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*, *1–2*, 47–57. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.03.052>
- Ferrari, Andrea C., & Basko, D. M. (2013). Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotechnology*, *4*, 235–246. <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.46>
- franli. (2021, September 22). *Top 10 natural flake graphite producers - FRANLI*. FRANLI. <https://www.graphiteflake.com/flake-graphite-8/>
- Galande, C., Mohite, A. D., Naumov, A. V., Gao, W., Ci, L., Ajayan, A., Gao, H., Srivastava, A., Weisman, R. B., & Ajayan, P. M. (2011). Quasi-Molecular Fluorescence from Graphene Oxide. *Scientific Reports*, *1*. <https://doi.org/10.1038/srep00085>
- Garside, M. (2021, January). *Graphite mine production top countries 2021 | Statista*. Statista. <https://www.statista.com/statistics/267366/world-graphite-production/#:~:text=Even%20though%20China%20is%20world's,tons%20of%20natural%20graphite%20reserves.>
- Giannakopoulou, T., Todorova, N., Erotokritaki, A., Plakantonaki, N., Tsetsekou, A., & Trapalis, C. (2020). Electrochemically deposited graphene oxide thin film supercapacitors:



Comparing liquid and solid electrolytes. *Applied Surface Science*, 146801.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146801>

Gilje, S., Han, S., Wang, M., Wang, K. L., & Kaner, R. B. (2007). A Chemical Route to Graphene for Device Applications. *Nano Letters*, 11, 3394–3398.

<https://doi.org/10.1021/nl0717715>

Gómez-Navarro, C., Weitz, R. T., Bittner, A. M., Scolari, M., Mews, A., Burghard, M., & Kern, K. (2007). Electronic Transport Properties of Individual Chemically Reduced Graphene Oxide Sheets. *Nano Letters*, 11, 3499–3503. <https://doi.org/10.1021/nl072090c>

Gong, L., Young, R. J., Kinloch, I. A., Riaz, I., Jalil, R., & Novoselov, K. S. (2012). Optimizing the Reinforcement of Polymer-Based Nanocomposites by Graphene. *ACS Nano*, 3, 2086–2095. <https://doi.org/10.1021/nn203917d>

Green, D. W., & Perry, R. H. (2007). *Perry's Chemical Engineers' Handbook, Eighth Edition*. McGraw Hill Professional.

Greil, P. (2014). Perspectives of Nano-Carbon Based Engineering Materials. *Advanced Engineering Materials*, 2, 124–137. <https://doi.org/10.1002/adem.201400110>

Guyer, H. H. (1998). *Industrial Processes and Waste Stream Management*. John Wiley & Sons.

Hagiwara, H., Sekifuji, M., Hoshi, T., Suzuki, T., Quanxi, B., Qiao, K., & Yokoyama, C. (2008). Sustainable Conjugate Addition of Indoles Catalyzed by Acidic Ionic Liquid Immobilized on Silica. *Synlett*, 04, 608–610. <https://doi.org/10.1055/s-2008-1032082>

Hantel, M. M., Kaspar, T., Nesper, R., Wokaun, A., & Kötz, R. (2011). Partially reduced graphite oxide for supercapacitor electrodes: Effect of graphene layer spacing and huge specific capacitance. *Electrochemistry Communications*, 1, 90–92.

<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2010.11.021>

Hofmann, U., & Holst, R. (1939). Über die Säurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd. *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 4, 754–771. <https://doi.org/10.1002/cber.19390720417>

Hong, B. H. (2011). Synthesis and applications of graphene for flexible electronics. *69th Device Research Conference*. <https://doi.org/10.1109/drc.2011.5994410>

Hong, J., Lee, S., Seo, J., Pyo, S., Kim, J., & Lee, T. (2015). A Highly Sensitive Hydrogen Sensor with Gas Selectivity Using a PMMA Membrane-Coated Pd Nanoparticle/Single-Layer Graphene Hybrid. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6, 3554–3561.

<https://doi.org/10.1021/am5073645>

Hontoria-Lucas, C., López-Peinado, A. J., López-González, J. de D., Rojas-Cervantes, M. L., & Martín-Aranda, R. M. (1995). Study of oxygen-containing groups in a series of graphite oxides: Physical and chemical characterization. *Carbon*, 11, 1585–1592.

[https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00120-3](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00120-3)



- Hummers, W. S., & Offeman, R. E. (1958). Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 6, 1339–1339. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>
- Jeong, H. K., Jin, M. H., So, K. P., Lim, S. C., & Lee, Y. H. (2009). Tailoring the characteristics of graphite oxides by different oxidation times. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 6, 065418. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/6/065418>
- Jiang, Y., Zhu, Y.-J., & Cheng, G.-F. (2006). Synthesis of Bi₂Se₃ Nanosheets by Microwave Heating Using an Ionic Liquid. *Crystal Growth & Design*, 9, 2174–2176. <https://doi.org/10.1021/cg060219a>
- Joshi, R. K., Carbone, P., Wang, F. C., Kravets, V. G., Su, Y., Grigorieva, I. V., Wu, H. A., Geim, A. K., & Nair, R. R. (2014). Precise and Ultrafast Molecular Sieving Through Graphene Oxide Membranes. *Science*, 6172, 752–754. <https://doi.org/10.1126/science.1245711>
- Kang, X., Wang, J., Wu, H., Aksay, I. A., Liu, J., & Lin, Y. (2009). Glucose Oxidase–graphene–chitosan modified electrode for direct electrochemistry and glucose sensing. *Biosensors and Bioelectronics*, 4, 901–905. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2009.09.004>
- Kaniyankandy, S., Achary, S. N., Rawalekar, S., & Ghosh, H. N. (2011). Ultrafast Relaxation Dynamics in Graphene Oxide: Evidence of Electron Trapping. *The Journal of Physical Chemistry C*, 39, 19110–19116. <https://doi.org/10.1021/jp206923q>
- Kim, S., Zhou, S., Hu, Y., Acik, M., Chabal, Y. J., Berger, C., de Heer, W., Bongiorno, A., & Riedo, E. (2012). Room-temperature metastability of multilayer graphene oxide films. *Nature Materials*, 6, 544–549. <https://doi.org/10.1038/nmat3316>
- Kochmann, S., Hirsch, T., & Wolfbeis, O. S. (2011). The pH Dependence of the Total Fluorescence of Graphite Oxide. *Journal of Fluorescence*, 3, 849–855. <https://doi.org/10.1007/s10895-011-1019-8>
- Koehler, F. M., Jacobsen, A., Ensslin, K., Stampfer, C., & Stark, W. J. (2010). Selective Chemical Modification of Graphene Surfaces: Distinction Between Single- and Bilayer Graphene. *Small*, 10, 1125–1130. <https://doi.org/10.1002/sml.200902370>
- Kötz, R., & Carlen, M. (2000). Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*, 15–16, 2483–2498. [https://doi.org/10.1016/s0013-4686\(00\)00354-6](https://doi.org/10.1016/s0013-4686(00)00354-6)
- Kovtyukhova, N. I., Ollivier, P. J., Martin, B. R., Mallouk, T. E., Chizhik, S. A., Buzaneva, E. V., & Gorchinskiy, A. D. (1999). Layer-by-Layer Assembly of Ultrathin Composite Films from Micron-Sized Graphite Oxide Sheets and Polycations. *Chemistry of Materials*, 3, 771–778. <https://doi.org/10.1021/cm981085u>
- Krishnan, D., Kim, F., Luo, J., Cruz-Silva, R., Cote, L. J., Jang, H. D., & Huang, J. (2012). Energetic graphene oxide: Challenges and opportunities. *Nano Today*, 2, 137–152. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2012.02.003>



- Kudin, K. N., Ozbas, B., Schniepp, H. C., Prud'homme, R. K., Aksay, I. A., & Car, R. (2007). Raman Spectra of Graphite Oxide and Functionalized Graphene Sheets. *Nano Letters*, 1, 36–41. <https://doi.org/10.1021/nl071822y>
- Kuila, T., Mishra, A. K., Khanra, P., Kim, N. H., & Lee, J. H. (2013). Recent advances in the efficient reduction of graphene oxide and its application as energy storage electrode materials. *Nanoscale*, 1, 52–71. <https://doi.org/10.1039/c2nr32703a>
- Kumar, S., Ahlawat, W., Kumar, R., & Dilbaghi, N. (2015). Graphene, carbon nanotubes, zinc oxide and gold as elite nanomaterials for fabrication of biosensors for healthcare. *Biosensors and Bioelectronics*, 498–503. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2015.03.062>
- Lee, S.-K., Jang, H. Y., Jang, S., Choi, E., Hong, B. H., Lee, J., Park, S., & Ahn, J.-H. (2012). All Graphene-Based Thin Film Transistors on Flexible Plastic Substrates. *Nano Letters*, 7, 3472–3476. <https://doi.org/10.1021/nl300948c>
- Lerf, A., He, H., Forster, M., & Klinowski, J. (1998). Structure of Graphite Oxide Revisited. *The Journal of Physical Chemistry B*, 23, 4477–4482. <https://doi.org/10.1021/jp9731821>
- Liang, J., Huang, Y., Zhang, L., Wang, Y., Ma, Y., Guo, T., & Chen, Y. (2009). Molecular-Level Dispersion of Graphene into Poly(vinyl alcohol) and Effective Reinforcement of their Nanocomposites. *Advanced Functional Materials*, 14, 2297–2302. <https://doi.org/10.1002/adfm.200801776>
- Liao, K.-H., Lin, Y.-S., Macosko, C. W., & Haynes, C. L. (2011). Cytotoxicity of Graphene Oxide and Graphene in Human Erythrocytes and Skin Fibroblasts. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7, 2607–2615. <https://doi.org/10.1021/am200428v>
- Lightcap, I. V., & Kamat, P. V. (2012). Graphitic Design: Prospects of Graphene-Based Nanocomposites for Solar Energy Conversion, Storage, and Sensing. *Accounts of Chemical Research*, 10, 2235–2243. <https://doi.org/10.1021/ar300248f>
- Liu, B., Sun, Z., Zhang, X., & Liu, J. (2013). Mechanisms of DNA Sensing on Graphene Oxide. *Analytical Chemistry*, 16, 7987–7993. <https://doi.org/10.1021/ac401845p>
- Liu, J., Jiang, J., Cheng, C., Li, H., Zhang, J., Gong, H., & Fan, H. J. (2011). Co₃O₄ Nanowire@MnO₂ Ultrathin Nanosheet Core/Shell Arrays: A New Class of High-Performance Pseudocapacitive Materials. *Advanced Materials*, 18, 2076–2081. <https://doi.org/10.1002/adma.201100058>
- Liu, X., Wang, F., Aizen, R., Yehezkeli, O., & Willner, I. (2013). Graphene Oxide/Nucleic-Acid-Stabilized Silver Nanoclusters: Functional Hybrid Materials for Optical Aptamer Sensing and Multiplexed Analysis of Pathogenic DNAs. *Journal of the American Chemical Society*, 32, 11832–11839. <https://doi.org/10.1021/ja403485r>
- Liu, Y., Jiang, W., Li, S., & Li, F. (2009). Electrostatic self-assembly of Fe₃O₄ nanoparticles on carbon nanotubes. *Applied Surface Science*, 18, 7999–8002. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.05.002>



- Lu, C.-H., Yang, H.-H., Zhu, C.-L., Chen, X., & Chen, G.-N. (2009). A Graphene Platform for Sensing Biomolecules. *Angewandte Chemie International Edition*, 26, 4785–4787. <https://doi.org/10.1002/anie.200901479>
- Lucchese, M. M., Stavale, F., Ferreira, E. H. M., Vilani, C., Moutinho, M. V. O., Capaz, R. B., Achete, C. A., & Jorio, A. (2010a). Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene. *Carbon*, 5, 1592–1597. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.12.057>
- Lucchese, M. M., Stavale, F., Ferreira, E. H. M., Vilani, C., Moutinho, M. V. O., Capaz, R. B., Achete, C. A., & Jorio, A. (2010b). Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene. *Carbon*, 5, 1592–1597. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.12.057>
- Machado, B. F., & Serp, P. (2012). Graphene-based materials for catalysis. *Catal. Sci. Technol.*, 1, 54–75. <https://doi.org/10.1039/c1cy00361e>
- Malard, L. M., Pimenta, M. A., Dresselhaus, G., & Dresselhaus, M. S. (2009). Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*, 5–6, 51–87. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2009.02.003>
- Mattevi, C., Eda, G., Agnoli, S., Miller, S., Mkhoyan, K. A., Celik, O., Mastrogiovanni, D., Granozzi, G., Garfunkel, E., & Chhowalla, M. (2009). Evolution of Electrical, Chemical, and Structural Properties of Transparent and Conducting Chemically Derived Graphene Thin Films. *Advanced Functional Materials*, 16, 2577–2583. <https://doi.org/10.1002/adfm.200900166>
- Mazar Atabaki, M., & Kovacevic, R. (2013). Graphene composites as anode materials in lithium-ion batteries. *Electronic Materials Letters*, 2, 133–153. <https://doi.org/10.1007/s13391-012-2134-7>
- Moazzami Gudarzi, M., & Sharif, F. (2012). Enhancement of dispersion and bonding of graphene-polymer through wet transfer of functionalized graphene oxide. *Express Polymer Letters*, 12, 1017–1031. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2012.107>
- Moon, I. K., Lee, J., Ruoff, R. S., & Lee, H. (2010). Reduced graphene oxide by chemical graphitization. *Nature Communications*, 1. <https://doi.org/10.1038/ncomms1067>
- Mungse, H. P., & Khatri, O. P. (2014). Chemically Functionalized Reduced Graphene Oxide as a Novel Material for Reduction of Friction and Wear. *The Journal of Physical Chemistry C*, 26, 14394–14402. <https://doi.org/10.1021/jp5033614>
- Nakajima, T., & Matsuo, Y. (1994). Formation process and structure of graphite oxide. *Carbon*, 3, 469–475. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)90168-6](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90168-6)
- Northern Graphite Corporation, *Graphite Pricing*. (2021). Northern Graphite. <https://www.northerngraphite.com/about-graphite/graphite-pricing/>



Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Katsnelson, M. I., Grigorieva, I. V., Dubonos, S. V., & Firsov, A. A. (2005). Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, 7065, 197–200. <https://doi.org/10.1038/nature04233>

Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., & Firsov, A. A. (2004). Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 5696, 666–669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>

Onari, S., Arai, T., & Kudo, K. (1974). Infrared Optical Properties of Antiferromagnetic Semiconductor MnTe₂. *Journal of the Physical Society of Japan*, 6, 1585–1589. <https://doi.org/10.1143/jpsj.37.1585>

Ong, M. T., & Reed, E. J. (2012). Engineered Piezoelectricity in Graphene. *ACS Nano*, 2, 1387–1394. <https://doi.org/10.1021/nn204198g>

Pandolfo, A. G., & Hollenkamp, A. F. (2006). Carbon properties and their role in supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 1, 11–27. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.065>

Park, W. K., Kim, H., Kim, T., Kim, Y., Yoo, S., Kim, S., Yoon, D. H., & Yang, W. S. (2015). Facile synthesis of graphene oxide in a Couette–Taylor flow reactor. *Carbon*, 217–223. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.11.024>

Partington, J. R. (1950). *Quimica Geral E Inorganica Para Estudiantes Universitarios* (4th ed., pp. 896–897). Dossat.

Patnaik, P. (2005). *Handbook of Inorganic Chemicals* (p. 812). McGraw-Hill.

Peng, C., Hu, W., Zhou, Y., Fan, C., & Huang, Q. (2010). Intracellular Imaging with a Graphene-Based Fluorescent Probe. *Small*, 15, 1686–1692. <https://doi.org/10.1002/smll.201000560>

Peng, L., Xu, Z., Liu, Z., Wei, Y., Sun, H., Li, Z., Zhao, X., & Gao, C. (2015). An iron-based green approach to 1-h production of single-layer graphene oxide. *Nature Communications*, 1. <https://doi.org/10.1038/ncomms6716>

Punckt, C., Muckel, F., Wolff, S., Aksay, I. A., Chavarin, C. A., Bacher, G., & Mertin, W. (2013). The effect of degree of reduction on the electrical properties of functionalized graphene sheets. *Applied Physics Letters*, 2, 023114. <https://doi.org/10.1063/1.4775582>

Qian, M., Huang, Y., Shi, J., Yuan, Y., Tian, L., & Dutkiewicz, E. (2009). A Novel Radio Admission Control Scheme for Multiclass Services in LTE Systems. *GLOBECOM 2009 - 2009 IEEE Global Telecommunications Conference*. <https://doi.org/10.1109/glocom.2009.5426190>

Qiao, F., Chen, L., Li, X., Li, L., & Ai, S. (2014). Peroxidase-like activity of manganese selenide nanoparticles and its analytical application for visual detection of hydrogen peroxide and glucose. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 255–262. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.11.108>



Ramanathan, T., Abdala, A. A., Stankovich, S., Dikin, D. A., Herrera-Alonso, M., Piner, R. D., Adamson, D. H., Schniepp, H. C., Chen, X., Ruoff, R. S., Nguyen, S. T., Aksay, I. A., Prud'Homme, R. K., & Brinson, L. C. (2008). Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites. *Nature Nanotechnology*, 6, 327–331. <https://doi.org/10.1038/nnano.2008.96>

Ray, S. (2015). *Applications of Graphene and Graphene-Oxide Based Nanomaterials*. William Andrew Pub.

Reich, S., & Thomsen, C. (2004). Raman spectroscopy of graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1824, 2271–2288. <https://doi.org/10.1098/rsta.2004.1454>

Ren, W., & Cheng, H.-M. (2014). The global growth of graphene. *Nature Nanotechnology*, 10, 726–730. <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.229>

Ruess, G. (1947). Über das Graphitoxhydroxyd (Graphitoxyd). *Monatshefte Fur Chemie*, 3–5, 381–417. <https://doi.org/10.1007/bf00898987>

Russo, P. A., Donato, N., Leonardi, S. G., Baek, S., Conte, D. E., Neri, G., & Pinna, N. (2012). Room-Temperature Hydrogen Sensing with Heteronanostructures Based on Reduced Graphene Oxide and Tin Oxide. *Angewandte Chemie International Edition*, 44, 11053–11057. <https://doi.org/10.1002/anie.201204373>

Saleh, B. E. A., & Teich, M. C. (2007). *Fundamentals of Photonics*.

Sarma, R., Das, Q., Hussain, A., Ramteke, A., Choudhury, A., & Mohanta, D. (2014). Physical and biophysical assessment of highly fluorescent, magnetic quantum dots of a wurtzite-phase manganese selenide system. *Nanotechnology*, 27, 275101. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/25/27/275101>

Schedin, F., Geim, A. K., Morozov, S. V., Hill, E. W., Blake, P., Katsnelson, M. I., & Novoselov, K. S. (2007). Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature Materials*, 9, 652–655. <https://doi.org/10.1038/nmat1967>

Scholz, W., & Boehm, H. P. (1969). Untersuchungen am Graphitoxid. VI. Betrachtungen zur Struktur des Graphitoxids. *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 3–6, 327–340. <https://doi.org/10.1002/zaac.19693690322>

Seredych, M., & Bandosz, T. J. (2009). Combined Role of Water and Surface Chemistry in Reactive Adsorption of Ammonia on Graphite Oxides. *Langmuir*, 8, 5491–5498. <https://doi.org/10.1021/la9037217>

Shan, C., Yang, H., Song, J., Han, D., Ivaska, A., & Niu, L. (2009). Direct Electrochemistry of Glucose Oxidase and Biosensing for Glucose Based on Graphene. *Analytical Chemistry*, 6, 2378–2382. <https://doi.org/10.1021/ac802193c>

Shan, S.-J., Xu, T.-H., Liu, J., Lin, J., Yin, S., Hong, Y., Wei, H., Guo, Y., Fu, Z., & Chen, H.-D. (2009). Cutaneous Dirt-Adherent Disease With Single Apparent Transverse Leukonychia on the Fingernails. *Archives of Dermatology*, 9. <https://doi.org/10.1001/archdermatol.2009.208>



- Shao, Y., Wang, J., Engelhard, M., Wang, C., & Lin, Y. (2010). Facile and controllable electrochemical reduction of graphene oxide and its applications. *J. Mater. Chem.*, *4*, 743–748. <https://doi.org/10.1039/b917975e>
- Shen, T.-Z., Hong, S.-H., & Song, J.-K. (2014). Electro-optical switching of graphene oxide liquid crystals with an extremely large Kerr coefficient. *Nature Materials*, *4*, 394–399. <https://doi.org/10.1038/nmat3888>
- Shi, Y., Pramanik, A., Tchounwou, C., Pedraza, F., Crouch, R. A., Chavva, S. R., Vangara, A., Sinha, S. S., Jones, S., Sardar, D., Hawker, C., & Ray, P. C. (2015). Multifunctional Biocompatible Graphene Oxide Quantum Dots Decorated Magnetic Nanoplatfom for Efficient Capture and Two-Photon Imaging of Rare Tumor Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, *20*, 10935–10943. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b02199>
- Snook, G. A., Kao, P., & Best, A. S. (2011). Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. *Journal of Power Sources*, *1*, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.084>
- Sobhani, A., & Salavati-Niasari, M. (2013). Morphological control of MnSe₂/Se nanocomposites by amount of hydrazine through a hydrothermal process. *Materials Research Bulletin*, *9*, 3204–3210. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.04.086>
- Sobhani, A., & Salavati-Niasari, M. (2014). Hydrothermal synthesis, characterization, and magnetic properties of cubic MnSe₂/Se nanocomposites material. *Journal of Alloys and Compounds*, 93–101. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.08.013>
- Stergiou, A., Pagona, G., & Tagmatarchis, N. (2014). Donor–acceptor graphene-based hybrid materials facilitating photo-induced electron-transfer reactions. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 1580–1589. <https://doi.org/10.3762/bjnano.5.170>
- Stoller, M. D., Park, S., Zhu, Y., An, J., & Ruoff, R. S. (2008). Graphene-Based Ultracapacitors. *Nano Letters*, *10*, 3498–3502. <https://doi.org/10.1021/nl802558y>
- Stylianakis, M. M., Spyropoulos, G. D., Stratakis, E., & Kymakis, E. (2012). Solution-processable graphene linked to 3,5-dinitrobenzoyl as an electron acceptor in organic bulk heterojunction photovoltaic devices. *Carbon*, *15*, 5554–5561. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.08.001>
- Su, C.-Y., Xu, Y., Zhang, W., Zhao, J., Tang, X., Tsai, C.-H., & Li, L.-J. (2009). Electrical and Spectroscopic Characterizations of Ultra-Large Reduced Graphene Oxide Monolayers. *Chemistry of Materials*, *23*, 5674–5680. <https://doi.org/10.1021/cm902182y>
- Sulphuric Acid Price Trend and Forecast*. (2022). Global Chemical and Petrochemicals, Specialty Chemicals, Elastomer and Rubber, Fertilizer and Feedstock - Latest Chemical Prices, News and Market Analysis | ChemAnalyst. <https://www.chemanalyst.com/Pricing-data/sulphuric-acid-70>
- Sun, X., Liu, Z., Welsher, K., Robinson, J. T., Goodwin, A., Zaric, S., & Dai, H. (2008). Nano-graphene oxide for cellular imaging and drug delivery. *Nano Research*, *3*, 203–212. <https://doi.org/10.1007/s12274-008-8021-8>



- Szabó, T., Berkesi, O., & Dékány, I. (2005). DRIFT study of deuterium-exchanged graphite oxide. *Carbon*, *15*, 3186–3189. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.07.013>
- Szabó, T., Berkesi, O., Forgó, P., Josepovits, K., Sanakis, Y., Petridis, D., & Dékány, I. (2006). Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides. *Chemistry of Materials*, *11*, 2740–2749. <https://doi.org/10.1021/cm060258+>
- Tan, C., Huang, X., & Zhang, H. (2013). Synthesis and applications of graphene-based noble metal nanostructures. *Materials Today*, *1–2*, 29–36. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.01.021>
- Tian, H., Xie, D., Yang, Y., Ren, T.-L., Wang, Y.-F., Zhou, C.-J., Peng, P.-G., Wang, L.-G., & Liu, L.-T. (2012). Single-layer graphene sound-emitting devices: experiments and modeling. *Nanoscale*, *7*, 2272. <https://doi.org/10.1039/c2nr11572g>
- Toda, K., Furue, R., & Hayami, S. (2015). Recent progress in applications of graphene oxide for gas sensing: A review. *Analytica Chimica Acta*, 43–53. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.02.002>
- Torrisi, F., Hasan, T., Wu, W., Sun, Z., Lombardo, A., Kulmala, T. S., Hsieh, G.-W., Jung, S., Bonaccorso, F., Paul, P. J., Chu, D., & Ferrari, A. C. (2012). Inkjet-Printed Graphene Electronics. *ACS Nano*, *4*, 2992–3006. <https://doi.org/10.1021/nn2044609>
- Tuinstra, F., & Koenig, J. L. (1970). Raman Spectrum of Graphite. *The Journal of Chemical Physics*, *3*, 1126–1130. <https://doi.org/10.1063/1.1674108>
- U.S. International Trade Commission. (2016). *Potassium Permanganate from China*. DIANE Publishing.
- Vallés, C., Young, R. J., Lomax, D. J., & Kinloch, I. A. (2014). The rheological behaviour of concentrated dispersions of graphene oxide. *Journal of Materials Science*, *18*, 6311–6320. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8356-3>
- Voggu, R., Das, B., Rout, C. S., & Rao, C. N. R. (2008). Effects of charge transfer interaction of graphene with electron donor and acceptor molecules examined using Raman spectroscopy and cognate techniques. *Journal of Physics: Condensed Matter*, *47*, 472204. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/47/472204>
- Wan, X., Huang, Y., & Chen, Y. (2012). Focusing on Energy and Optoelectronic Applications: A Journey for Graphene and Graphene Oxide at Large Scale. *Accounts of Chemical Research*, *4*, 598–607. <https://doi.org/10.1021/ar200229q>
- Wang, K., Ruan, J., Song, H., Zhang, J., Wo, Y., Guo, S., & Cui, D. (2010). Biocompatibility of Graphene Oxide. *Nanoscale Res Lett*, *1*. <https://doi.org/10.1007/s11671-010-9751-6>
- Wang, S., Dong, S., Wang, J., Zhang, L., Han, P., Zhang, C., Wang, X., Zhang, K., Lan, Z., & Cui, G. (2012). Oxygen-enriched carbon material for catalyzing oxygen reduction towards hybrid electrolyte Li-air battery. *Journal of Materials Chemistry*, *39*, 21051. <https://doi.org/10.1039/c2jm34119k>



- Wang, X., Wang, C., Qu, K., Song, Y., Ren, J., Miyoshi, D., Sugimoto, N., & Qu, X. (2010). Ultrasensitive and Selective Detection of a Prognostic Indicator in Early-Stage Cancer Using Graphene Oxide and Carbon Nanotubes. *Advanced Functional Materials*, 22, 3967–3971. <https://doi.org/10.1002/adfm.201001118>
- Wang, Y., Shi, Z., Huang, Y., Ma, Y., Wang, C., Chen, M., & Chen, Y. (2009). Supercapacitor Devices Based on Graphene Materials. *The Journal of Physical Chemistry C*, 30, 13103–13107. <https://doi.org/10.1021/jp902214f>
- Wei, D., & Kivioja, J. (2013). Graphene for energy solutions and its industrialization. *Nanoscale*, 21, 10108. <https://doi.org/10.1039/c3nr03312k>
- Wissler, M. (2006). Graphite and carbon powders for electrochemical applications. *Journal of Power Sources*, 2, 142–150. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.064>
- Wright, A. R., Cao, J. C., & Zhang, C. (2009). Enhanced Optical Conductivity of Bilayer Graphene Nanoribbons in the Terahertz Regime. *Physical Review Letters*, 20. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.103.207401>
- Wu, B., Wang, C., Xue, D., & Xiao, J. (2014). Rapid synthesis of water-soluble carbon nanotubes-supported PtRu nanoparticles for methanol electrooxidation. *Diamond and Related Materials*, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2014.04.001>
- Wu, M., Xiong, Y., Jiang, N., Ning, M., & Chen, Q. (2004). Hydrothermal preparation of α -MnSe and MnSe₂ nanorods. *Journal of Crystal Growth*, 1–4, 567–571. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2003.10.065>
- Wu, M.-S., & Zheng, Y.-J. (2013). Electrophoresis of randomly and vertically embedded graphene nanosheets in activated carbon film as a counter electrode for dye-sensitized solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6, 1782–1787. <https://doi.org/10.1039/c2cp43443a>
- Wu, S., Huang, F., Lan, X., Wang, X., Wang, J., & Meng, C. (2013). Electrochemically reduced graphene oxide and Nafion nanocomposite for ultralow potential detection of organophosphate pesticide. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 724–729. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.11.069>
- Wu, Y., Yu, T., Yang, X., Li, F., Ma, L., Yang, Y., Liu, X., Wang, Y., & Gong, P. (2013). Vitamin D3 and insulin combined treatment promotes titanium implant osseointegration in diabetes mellitus rats. *Bone*, 1, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.bone.2012.09.005>
- Wu, Z.-S., Ren, W., Gao, L., Liu, B., Jiang, C., & Cheng, H.-M. (2009). Synthesis of high-quality graphene with a pre-determined number of layers. *Carbon*, 2, 493–499. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.10.031>
- Yan, J., Fan, Z., Wei, T., Qian, W., Zhang, M., & Wei, F. (2010). Fast and reversible surface redox reaction of graphene–MnO₂ composites as supercapacitor electrodes. *Carbon*, 13, 3825–3833. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.06.047>
- Yang, D., Velamakanni, A., Bozoklu, G., Park, S., Stoller, M., Piner, R. D., Stankovich, S., Jung, I., Field, D. A., Ventrice, C. A., & Ruoff, R. S. (2009). Chemical analysis of graphene



- oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy. *Carbon*, *1*, 145–152. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.09.045>
- Ye, J., Zhang, H., Chen, Y., Cheng, Z., Hu, L., & Ran, Q. (2012). Supercapacitors based on low-temperature partially exfoliated and reduced graphite oxide. *Journal of Power Sources*, 105–110. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.03.101>
- Young, R. J., Kinloch, I. A., Gong, L., & Novoselov, K. S. (2012). The mechanics of graphene nanocomposites: A review. *Composites Science and Technology*, *12*, 1459–1476. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.05.005>
- Yousefi, N., Gudarzi, M. M., Zheng, Q., Lin, X., Shen, X., Jia, J., Sharif, F., & Kim, J.-K. (2013). Highly aligned, ultralarge-size reduced graphene oxide/polyurethane nanocomposites: Mechanical properties and moisture permeability. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42–50. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2013.02.005>
- Zhai, Y., Dou, Y., Zhao, D., Fulvio, P. F., Mayes, R. T., & Dai, S. (2011). Carbon Materials for Chemical Capacitive Energy Storage. *Advanced Materials*, *42*, 4828–4850. <https://doi.org/10.1002/adma.201100984>
- Zhang, J., Liu, J., Liang, C., Zhang, F., & Che, R. (2013). Highly crystalline manganese selenide nanorods: Synthesis, characterization, and microwave absorption properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 13–17. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.09.025>
- Zhang, L. L., Zhao, X., Stoller, M. D., Zhu, Y., Ji, H., Murali, S., Wu, Y., Perales, S., Clevenger, B., & Ruoff, R. S. (2012). Highly Conductive and Porous Activated Reduced Graphene Oxide Films for High-Power Supercapacitors. *Nano Letters*, *4*, 1806–1812. <https://doi.org/10.1021/nl203903z>
- Zhang, L.-S., Wang, W. D., Liang, X.-Q., Chu, W.-S., Song, W.-G., Wang, W., & Wu, Z.-Y. (2011). Characterization of partially reduced graphene oxide as room temperature sensor for H₂. *Nanoscale*, *6*, 2458. <https://doi.org/10.1039/c1nr10187k>
- Zhong, Y. L., Tian, Z., Simon, G. P., & Li, D. (2015). Scalable production of graphene via wet chemistry: progress and challenges. *Materials Today*, *2*, 73–78. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.08.019>
- Zhou, M., Wang, Y., Zhai, Y., Zhai, J., Ren, W., Wang, F., & Dong, S. (2009). Controlled Synthesis of Large-Area and Patterned Electrochemically Reduced Graphene Oxide Films. *Chemistry - A European Journal*, *25*, 6116–6120. <https://doi.org/10.1002/chem.200900596>
- Zhou, M., Zhai, Y., & Dong, S. (2009). Electrochemical Sensing and Biosensing Platform Based on Chemically Reduced Graphene Oxide. *Analytical Chemistry*, *14*, 5603–5613. <https://doi.org/10.1021/ac900136z>
- Zhou, X., & Liu, Z. (2010). A scalable, solution-phase processing route to graphene oxide and graphene ultralarge sheets. *Chemical Communications*, *15*, 2611. <https://doi.org/10.1039/b914412a>



Zurutuza, A., & Marinelli, C. (2014). Challenges and opportunities in graphene commercialization. *Nature Nanotechnology*, *10*, 730–734.

<https://doi.org/10.1038/nnano.2014.225>

Ηλίας Χ., (2018). “Παρασκευή Νανοϋβριδικών Υλικών Χαλκογενών-Οξειδίου του Γραφενίου”, Δ.Π.Μ.Σ. “ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ”, ΕΜΠ