

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ



ΤΙΤΛΟΣ

ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΧΗΜΙΚΑ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΕΝΟ ΑΝΗΓΜΕΝΟΥ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΜΕ ΚΑΛΙΟ ΓΙΑ ΒΕΛΤΙΩΣΗ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ ΚΕΛΙΩΝ ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΗ

ΦΟΙΤΗΤΡΙΑ: ΖΗΝΑ ΕΥΑΓΓΕΛΙΑ (ΑΜ 2150)

ΥΠΕΥΘΥΝΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΚΟΥΤΣΟΛΕΛΟΣ ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ

ΣΥΝΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΚΥΜΑΚΗΣ ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ

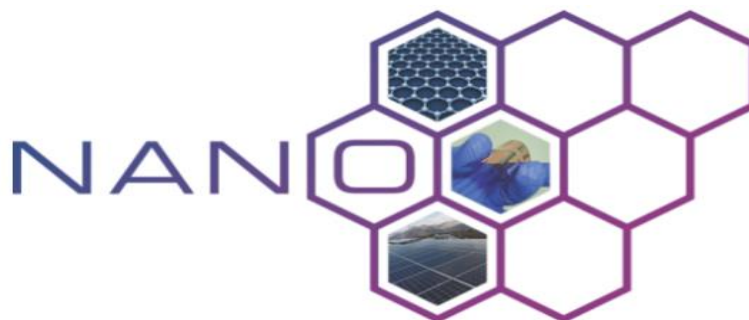
ΗΡΑΚΛΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

2020-2021

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Κουτσολέλο Αθανάσιο, υπεύθυνο του εργαστηρίου Βιοανόργανης Χημείας και Ενώσεων Συναρμογής του Πανεπιστημίου Κρήτης για την ευκαιρία που μου έδωσε να εκπονήσω την διπλωματική μου εργασία στο εργαστήριο του κύριου Εμμανουήλ Κυμάκη τον οποίον ευχαριστώ εξίσου για την πραγματοποίηση της διπλωματικής μου εργασίας στο εργαστήριο Νανοϋλικών & Οργανικών Ηλεκτρονικών του Ελληνικού Μεσογειακού Πανεπιστημίου Κρήτης και την άριστη συνεργασία μας καθ' όλη την διάρκεια της διπλωματικής εργασίας. Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω την Αναγνώστου Κατερίνα για την εποπτεία, την καθοδήγηση, την εξαιρετική συνεργασία μας καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του εργαστηρίου, και πιο συγκεκριμένα τον Μαρίνο Τούντα, Κώσταντινο Χατζημανώλη, Νίκο Τζογανάκη, Μύρωνα Κρασσά, Μιχάλη Λοΐζο και Γιώργο Κουτσολέλο για το εξαιρετικό κλίμα στο εργαστήριο.

Τέλος, ένα ξεχωριστό ευχαριστώ στην οικογένεια μου που όλα αυτά τα χρόνια της φοίτησής μου στη σχολή στήριξαν ηθικά και υλικά το σύνολο των επιλογών μου και με βοηθούσαν διαρκώς να πετύχω τους προσωπικούς μου στόχους.



ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Νανοϋλικών & Οργανικών Ηλεκτρονικών του Ελληνικού Μεσογειακού Πανεπιστημίου Κρήτης. Η παρούσα εργασία βασίστηκε στην σύνθεση και χαρακτηρισμό των εμπλουτισμένων με κάλιο υλικών με βάση το γραφένιο για χρήση σε φωτοβολταϊκές διατάξεις.

Στο πρώτο μέρος της εργασίας, που αποτελεί το θεωρητικό μέρος, περιγράφονται οι αλλοτροπικές μορφές άνθρακα και ιδιαίτερα η δομή του γραφενίου, οι τρόποι σύνθεσης του και οι ιδιότητες καθώς. Έπειτα αναλύεται εκτενώς η μέθοδος παρασκευής οξειδίου του γραφενίου (GO) και ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου (RGO) από γραφίτη, καθώς και μέθοδος εμπλουτισμού τους με κάλιο (K). Επιπλέον παρουσιάζονται κάποιες από τις βασικότερες εφαρμογές τους και ο ρόλος των γραφενικών παραγώγων στις φωτοβολταϊκές διατάξεις.

Στο δεύτερο μέρος της εργασίας αναλύονται οι τεχνικές αναλύσεις που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των παραγόμενων υλικών με βάση το γραφένιο. Το τρίτο μέρος, αποτελείται από την πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε, στο τέταρτο μέρος, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τους χαρακτηρισμούς των υλικών και των φωτοβολταϊκών διατάξεων παρασκευάστηκαν. Η πειραματική διαδικασία περιελάμβανε τη χημική σύνθεση οξειδίου του γραφενίου (GO) από σκόνη γραφίτη, καθώς και την σύνθεση ανηγμένου οξειδίου του γραφίτη (RGO) με δύο διαφορετικές μεθόδους: 1) χρησιμοποιώντας υδραζίνη (N_2H_4) ως αναγωγικό παράγοντα και 2) χρησιμοποιώντας υδροϊωδικό οξύ (HI) ως ισχυρότερο αναγωγικό παράγοντα.

Έπειτα, τα υλικά αυτά τροποποιήθηκαν χημικά με υδροξείδιο του καλίου (KOH) για την παρασκευή γραφενικών παραγώγων εμπλουτισμένα με άτομα καλίου (KGO, K-RGOs). Τα τελικά προϊόντα, μετά από πλήρη χαρακτηρισμό, ενσωματώθηκαν σε καινοτόμες περοβσκιτικές φωτοβολταϊκές διατάξεις (Perovskite Solar Cells, PSCs) με στόχο την αύξηση της φωτοβολταϊκής τους απόδοσης.

Λέξεις κλειδιά

Γραφένιο, Οξείδιο του γραφενίου, ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου, μέθοδος Hummers, εμπλουτισμός με κάλιο, φωτοβολταϊκά, Perovskite Solar Cells (PSCs)

SYNTHESIS AND CHARACTERISATION OF POTASSIUM-DOPED REDUCED GRAPHENE OXIDE FOR PERFORMANCE ENHANCEMENT OF PEROVSKITE SOLAR CELLS

ABSTRACT

The present bachelor thesis was carried out in the laboratory of Nanomaterials & Organic Electronics of the Hellenic Mediterranean University of Crete. The present thesis was based on the synthesis and characterization of doped graphene-based materials for use in photovoltaic devices.

In the first part of this thesis, which covers the theoretical aspect of this work, the allotropic forms of carbon, and in particular the structure of graphene, the ways of its synthesis and the properties are described. Also, the method of preparing graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (RGO) from graphite and the following potassium (K) doping method are analyzed. In addition, some of their basic applications and the role of graphene derivatives in photovoltaic devices are analyzed.

In the second part of this work, the technical methods used to characterize the graphene-based materials are analyzed. The third part consists of the experimental procedure followed, in the fourth part, by the presentation of the results from the characterizations of the materials and photovoltaic devices that were prepared and evaluated.

The experimental procedure consisted of the synthesis of graphene oxide (GO) from graphite powder and the synthesis of reduced graphene oxide (RGO) by two different methods: 1) using hydrazine (N_2H_4) as a reducing agent and 2) using hydroiodic acid (HI) as a stronger reducing agent. The materials were then functionalised chemically with potassium hydroxide (KOH) to prepare graphene derivatives doped with potassium atoms (KGO and KRGOs). The final products, after complete characterization, were integrated in innovative perovskite photovoltaic devices (Perovskite Solar Cells, PSCs) with the aim of increasing their photovoltaic efficiency.

KEYWORDS

Graphene , graphene oxide, reduced graphene oxide, Hummers method, Potassium doping, photovoltaic, Perovskite Solar Cells (PSCs)

Πίνακας περιεχομένων

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	1 -
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	2 -
ABSTRACT	3 -
1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	9 -
1.1 Χημεία του άνθρακα.....	9 -
1.1.1Υβριδισμός του άνθρακα.....	9 -
1.1.2 Αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα.....	11 -
1.2 Γραφένιο	15 -
1.2.1 Τρόποι σύνθεσης γραφενίου	17 -
1.2.2 Ιδιότητες γραφενίου.....	23 -
1.3 Οξείδιο του γραφενίου (Graphene oxide-GO)	26 -
1.3.1 Δομή του οξειδίου του γραφενίου.....	26 -
1.3.2 Σύνθεση Οξειδίου του Γραφενίου	29 -
1.4 Ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου (RGO).....	31 -
1.5 Χημικός Εμπλουτισμός γραφενικών παραγώγων.....	33 -
1.5.1 Μηχανισμός χημικού εμπλουτισμού	33 -
1.6 Εφαρμογές	36 -
1.7 Περοβσκίτες και Φωτοβολταϊκά Κελιά Περοβσκιτών	43 -
1.7.1 Ηλιακά κελιά Περοβσκίτη.....	43 -
1.7.2 Δομή Περοβσκιτών	44 -
1.7.3 Φωτοηλεκτρικό Φαινόμενο.....	44 -
1.7.4 Φωτοβολταϊκό Φαινόμενο.....	45 -
1.7.5 Δομή ενός Φωτοβολταϊκού Κελιού Περοβσκιτών	45 -
1.7.6 Χρήση γραφενικών παραγώγων για χρήση ως αντι-διαλύτης (Anti-solvent)	46 -
1.7.7 Χρήση γραφενικών παραγώγων για χρήση ως ενδιάμεσο στρώμα (Interlayer).....	47 -
1.7.8 Χαρακτηρισμός Απόδοσης Φωτοβολταϊκού Κελιού	48 -
2.ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ	50 -
2.1 Φασματοσκοπία Υπεριώδους – Ορατού UV-Vis	50 -
2.2 Φασματοφωτομετρία υπέρυθρου (infrared IR)	51 -
2.3 Φασματοσκοπία Raman.....	53 -
2.4 Μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (AFM)	54 -
3.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	55 -
3.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ HUMMERS	55 -
3.2 Παρασκευή του ανοιγμένου οξειδίου του γραφενίου (RGO).....	59 -

3.2.1	Παρασκευή αναγμένου οξειδίου του γραφενίου (RGO) με υδροϊώδιο (HI)	59 -
3.2.2	Παρασκευή του ανοιγμένου οξειδίου του γραφενίου (RGO) με Υδραζίνη (N ₂ H ₄).....	60 -
3.2	Εμπλουτισμός του GO και του RGO με Κάλιο	62 -
3.3	Προετοιμασία αιωρημάτων των γραφενικών παραγώγων για εφαρμογή σε φωτοβολταϊκά περοβσκήτη	64 -
3.4	Ενσωμάτωση χημικά τροποποιημένου γραφενικού παραγωγού σε περοβσκήτικα φωτοβολταϊκά.....	65 -
4.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	66 -
4.1	UV-Vis	66 -
4.2	FT-IR.....	69 -
4.3	Raman.....	73 -
4.4	Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης (AFM)	77 -
5.	Συμπεράσματα	83 -
6.	Μελλοντικοί στόχοι.....	84 -
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	84 -

Πίνακας περιεχομένων εικόνων

Εικόνα 1. Το άτομο του άνθρακα που περιέχει 6 πρωτόνια και 6 νετρόνια στον πυρήνα και 6 ηλεκτρόνια τοποθετημένα σε στοιβάδες	- 9 -
Εικόνα 2. Ο μηχανισμός προώθησης ενός ηλεκτρονίου από το 2s στο 2p τροχιακό του C και η τελική διεγερμένη κατάσταση [4].	- 10 -
Εικόνα 3 Σχηματική απεικόνιση των υβριδικών τροχιακών του άνθρακα. (α) Σχηματισμός sp^3 τροχιακών, (β) Σχηματισμός sp^2 τροχιακών, (γ) Σχηματισμός sp τροχιακών [5].	- 10 -
Εικόνα 4 Απεικόνιση αλλοτροπικών μορφών του άνθρακα: α) διαμάντι, β) γραφίτης, γ) γραφένιο, δ) άμορφος άνθρακας, ε) Φουλερένιο C60, στ) νανοσωλήνας άνθρακα (CNT) [8].	- 11 -
Εικόνα 5 Η διάταξη των πλεγμάτων (στρώσεων) στον (α) εξαγωνικό και (β) ρομβοεδρικό γραφίτη [10].	- 12 -
-	
Εικόνα 6 Η δομή του πλέγματος του κυβικού διαμαντιού και το στοιχειώδες κελί του [11]	- 12 -
Εικόνα 7 Η δομή του εξαγωνικού διαμαντιού. Η διάταξη των ατόμων στον οριζόντιο κρύσταλλο [11].	- 13 -
Εικόνα 8 Διάγραμμα τριαδικής φάσης άμορφου άνθρακα. Οι γωνίες αντιστοιχούν σε διαμάντι, γραφίτη και υδρογονάνθρακες, αντίστοιχα [12].	- 13 -
Εικόνα 9 Μοριακή δομή φουλλερενίου (C60) [14].	- 14 -
Εικόνα 10 Νανοσωλήνες που δημιουργούνται με τύλιγμα φύλλων γραφίτη. Αριστερά: απλού τοιχώματος, Δεξιά: πολλαπλών τοιχωμάτων	- 15 -
Εικόνα 11 Δομή γραφενίου [17]	- 16 -
Εικόνα 12 Το γραφένιο η βασική μονάδα των γραφιτικών δομών [19].	- 16 -
Εικόνα 13 Κρυσταλλογραφική δομή γραφενίου. Τα άτομα από διαφορετικά υποπλέγματα (A και B) σημειώνονται με διαφορετικά χρώματα	- 17 -
Εικόνα 14 Σχηματική αναπαράσταση για σύνθεση γραφενίου μέσω διαφορετικών προσεγγίσεων [21].	- 18 -
Εικόνα 15 Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου αποφλοίωσης με τη βοήθεια νανοσωματιδίων σε υγρή φάση [23].	- 19 -
Εικόνα 16 α. Χημική μετατροπή γραφενίου από την αναγωγή του οξειδίου του γραφίτη β. προτεινόμενη οδός αντίδρασης ανάγωγη με υδραζίνη	- 19 -
Εικόνα 17 Σχηματική απεικόνιση γραφίτη σε οξείδιο του γραφενίου μέσω της διαδικασίας τριών βημάτων	- 20 -
Εικόνα 18 Σχηματική απεικόνιση της ηλεκτροχημικής αποφλοίωσης γραφίτη.	- 21 -
Εικόνα 19 Μηχανισμός ανάπτυξης γραφενίου με χημική εναπόθεση ατμών.	- 21 -
Εικόνα 20 Σχηματική απεικόνιση της συνθετικής ιεραρχικής διαδρομής για την παραγωγή νανοπορώδους γραφενίου [21].	- 22 -
Εικόνα 21 Παρασκευή γραφενίου μέσω Επιταξιακής Ανάπτυξης.	- 23 -
Εικόνα 22 Ενεργειακό πεδίο γραφενίου.	- 24 -
Εικόνα 23 Πλέγμα κηρήθρας από γραφένιο με δύο άτομα ανά μονάδα κυψέλης και υποκείμενο τριγωνικό πλέγμα Bravais με διανύσματα πλέγματος a_1 και a_2 . (β) Δομή σφιχτά δεσμευτικής ταινίας των ζωνών γραφενίου π , λαμβάνοντας υπόψη μόνο το κοντινότερο γείτονα που χοροπηδά. Το E είναι ενέργεια και τα k_x και k_y είναι τα συστατικά x και y του διανύσματος κύματος. (γ) Δομή ζώνης κοντά στο σημείο K που δείχνει τη γραμμική σχέση διασποράς. Τα βέλη υποδηλώνουν την κατεύθυνση του φορέα.	- 24 -
Εικόνα 24 Απεικόνιση της οπτικής διαπερατότητας μονοστρωματικού και ολιγοστρωματικού γραφενίου.	- 25 -
Εικόνα 25 Ιστορική επισκόπηση υλικών με βάση το γραφένιο από το 1840 έως το 2004.	- 26 -
Εικόνα 26 Οξείδιο του γραφενίου.	- 27 -
Εικόνα 27 Παρασκευασμένου GO διασκορπισμένου σε νερό και 13 οργανικών διαλυτών μέσω υπερήχων. Στο πάνω μέρος είναι αμέσως μετά τους υπέρηχους ενώ το κάτω είναι μετά από τρεις βδομάδες.	- 27 -
-	

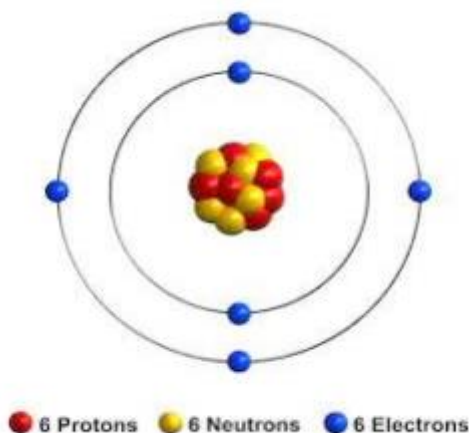
Εικόνα 28 Περίληψη πολλών παλαιότερων δομικών μοντέλων GO [37]	- 28 -
Εικόνα 29 Παράλλαγές του μοντέλου Lorf-Klinowski που υποδηλώνουν ασάφεια σχετικά με την παρουσία ή απουσία καρβοξυλικών οξέων στο βασικό επίπεδο των γραφικών αιμοπεταλίων του GO[37].	- 29 -
Εικόνα 30 Δομή του GO που προτάθηκε από τον Dekany και τους συναδέλφους του.	- 29 -
Εικόνα 31 Οξείδωση του γραφίτη σε οξείδιο του γραφενίου και αναγωγή σε ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου [30].	- 32 -
Εικόνα 32 Σχήμα των μηχανισμών, δομών, ιδιοτήτων και σύνθεση εμπλουτισμένου γραφενίου για εφαρμογές μετατροπής και αποθήκευσης ενέργειας [41].	- 33 -
Εικόνα 33 Απεικόνιση του ενεργειακού διαγράμματος (α) εμπλουτισμένο γραφένιο τύπου p β) εμπλουτισμένο γραφένιο τύπου n. Δομή εμπλουτισμένου-γραφενίου με: (γ) υποκατάστατο εμπλουτισμού. δ) εμπλουτισμός επιφανειακής μεταφοράς τύπου p · ε) εμπλουτισμός επιφανειακής μεταφοράς τύπου n.	- 35 -
Εικόνα 34 Οι καμπύλες αγωγιμότητας έναντι της τάσης πύλης (V_g) για το παρθένο δείγμα και τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις ντοπαρισμένου καλίου γραφένιο που λαμβάνεται στους 20 K σε υπερυψηλό κενό (UHV)	- 36 -
Εικόνα 35 Εφαρμογές υλικών με βάση το γραφένιο	- 37 -
Εικόνα 36 Απεικόνιση σχηματισμού επιφανειακών συμπλεγμάτων ιόντων Pb (II) επάνω στις επιφάνειες του GO.	- 38 -
Εικόνα 37 Επισκόπηση του ρόλου του γραφενίου και των παραγώγων του σε διαφορετικούς τύπους αισθητήρων	- 38 -
Εικόνα 38 Απεικόνιση του μηχανισμού ανίχνευσης μορίων αερίου NO ₂ επάνω στην επιφάνεια του γραφενίου σε . συνθήκες περιβάλλοντος.	- 39 -
Εικόνα 39 Κατασκευή αισθητήρα FET με βάση γραφένιο για την ανίχνευση του Covid -19	- 40 -
Εικόνα 40 Διαφανή ηλεκτρόδια με βάση το γραφένιο σε φωτοβολταϊκά ηλιακά κελιά (DSSC).	- 41 -
Εικόνα 41 α) Σχηματική απεικόνιση της δομής του περοβσκίτη, β) Διάγραμμα ενεργειακής ζώνης του PSC	- 43 -
Εικόνα 42 Κρυσταλλική δομή του περοβσκίτη CH ₃ NH ₃ PbI ₃ (MAPbI ₃). Οι πράσινες και γκριζες κουκίδες είναι άτομα αλογονιδίου και μετάλλου, αντίστοιχα.	- 44 -
Εικόνα 43 Είδη περοβσκιτικών φωτοβολταϊκών α) μεσοσκοπικής, β) μεσοσκοπικής-επίπεδης διπλοστιβάδας, γ) p-i-n επίπεδης, και δ) n-i-p επίπεδης δομής για ηλιακά κελιά περοβσκίτη.	- 45 -
Εικόνα 44 Δομή του φωτοβολταϊκού με K-RGO στο πρώτο σχήμα α)ως αντι-διαλύτης και β) ως ενδιάμεσο στρώμα .	- 47 -
Εικόνα 45 Ηλεκτρονιακές μεταβάσεις τις οποίες μπορεί να προκαλέσει το φως.	- 50 -
Εικόνα 46 Τρόποι δονήσεων των μορίων	- 52 -
Εικόνα 47 Μεταβάσεις Raman	- 53 -
Εικόνα 48 Αντιδραστήρια που απαιτούνται για την οξείδωση του γραφίτη μέσω τροποποιημένης μεθόδου Hummers.	- 55 -
Εικόνα 49 Το μίγμα γραφίτη-H ₂ SO ₄ τοποθετείται σε παγόλουτρο καθώς η αντίδραση είναι εξαιρετικά εξώθερμη. β) Στη συνέχεια προστίθεται 1 g NaNO ₃ .	- 56 -
Εικόνα 50 Οι κρύσταλλοι KMnO ₄ χρησιμοποιούνται ως ισχυρός οξειδωτικός παράγοντας.	- 57 -
Εικόνα 51 Μετά από 24 ώρες, το μείγμα έχει πάρει σκούρο καφέ χρώμα.	- 57 -
Εικόνα 52 Με την προσθήκη H ₂ O ₂ παρατηρείται φυσαλίδα λόγω της παραγωγής αερίου O ₂ . β) Αφού προστεθεί το H ₂ O ₂ , το μείγμα αποκτά πράσινο-καφέ χρώμα.	- 58 -
Εικόνα 53 Αντιδραστήρια που απαιτούνται για τη μείωση του οξειδίου του γραφίτη	- 59 -
Εικόνα 54 Αντίδραση αναγωγής οξειδίου γραφίτη σε λουτρό σιλικόνης στους 60°C .	- 60 -
Εικόνα 55 Διαδικασία αναγωγής του GO μετά υδραζίνη.	- 61 -
Εικόνα 56 Εμπλουτισμός με κάλιο.	- 62 -
Εικόνα 57 Τα RGO _(H) , RGO _(Hyd) , K-RGO _(H) και K-RGO _(Hyd) σε DCB διαλύτη μετά την φυγοκέντρωση	- 64 -
Εικόνα 58 Διαδικασία εναπόθεσης αντι-διαλύτη	- 65 -

Εικόνα 59 Φάσματα απορρόφησης GO και RGO.	- 66 -
Εικόνα 60 Φάσμα απορρόφησης GO και K-GO	- 67 -
Εικόνα 61 Φάσμα απορρόφησης RGO _(Hyd) , K-RGO _(Hyd) και RGO _(Hyd) -K	- 67 -
Εικόνα 62 Φάσμα απορρόφησης RGO _{(HI)(24h)} , K-RGO _{(HI)(24h)} και RGO _{(HI)(24h)} -K	- 68 -
Εικόνα 63 Φάσμα απορρόφησης RGO _{(HI)(48h)} , K-RGO _{(HI)(48h)} και RGO _{(HI)(48h)} -K	- 68 -
Εικόνα 64 Φάσμα FT-IR για το GO.	- 70 -
Εικόνα 65 Φάσμα FT-IR του GO και K-GO	- 70 -
Εικόνα 66 Φάσμα FT-IR του RGO με N ₂ H ₄ εμπλουτισμένα με Κάλιο	- 71 -
Εικόνα 67 Φάσμα FT-IR του RGO με HI 24h και εμπλουτισμός με Κάλιο	- 72 -
Εικόνα 68 Φάσμα FT-IR RGO με HI 48h και εμπλουτισμός με Κάλιο	- 73 -
Εικόνα 69 Φάσματα Raman για το GO	- 74 -
Εικόνα 70 Φάσμα Raman για το GO και K-GO	- 75 -
Εικόνα 71 Φάσματα Raman με αναγωγή N ₂ H ₄ και εμπλουτισμό με Κάλιο.	- 76 -
Εικόνα 72 Φάσματα Raman με αναγωγή με HI σε 24h και εμπλουτισμό με Κάλιο	- 76 -
Εικόνα 73 Φάσμα Raman με αναγωγή HI σε 48h και εμπλουτισμό με Κάλιο	- 77 -
Εικόνα 74 AFM τοπογραφία για MAPbI με διαλύτη	- 78 -
Εικόνα 75 AFM τοπογραφία MAPbI με RGO(HI) ως ενδιάμεσο στρώμα	- 78 -
Εικόνα 76 AFM τοπογραφία MAPbI με RGO(hyd) ως ενδιάμεσο στρώμα	- 78 -
Εικόνα 77 AFM τοπογραφία MAPbI με K-RGO(HI) ως ενδιάμεσο στρώμα	- 79 -
Εικόνα 78 AFM τοπογραφία MAPbI με K-RGO(hyd) ως ενδιάμεσο στρώμα	- 79 -
Εικόνα 79 AFM τοπογραφία MAPbI RGO(HI) ως αντι-διαλύτης	- 80 -
Εικόνα 80 AFM τοπογραφία MAPbI με RGO(hyd) ως αντι-διαλύτης	- 80 -
Εικόνα 81 AFM τοπογραφία MAPbI με KRGO(HI) ως αντι-διαλύτης	- 80 -
Εικόνα 82 AFM τοπογραφία MAPbI με KRGO(hyd) ως αντι-διαλύτης	- 80 -
Εικόνα 83 Διάγραμμα J/V για τα K-RGO	- 82 -

1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Χημεία του άνθρακα

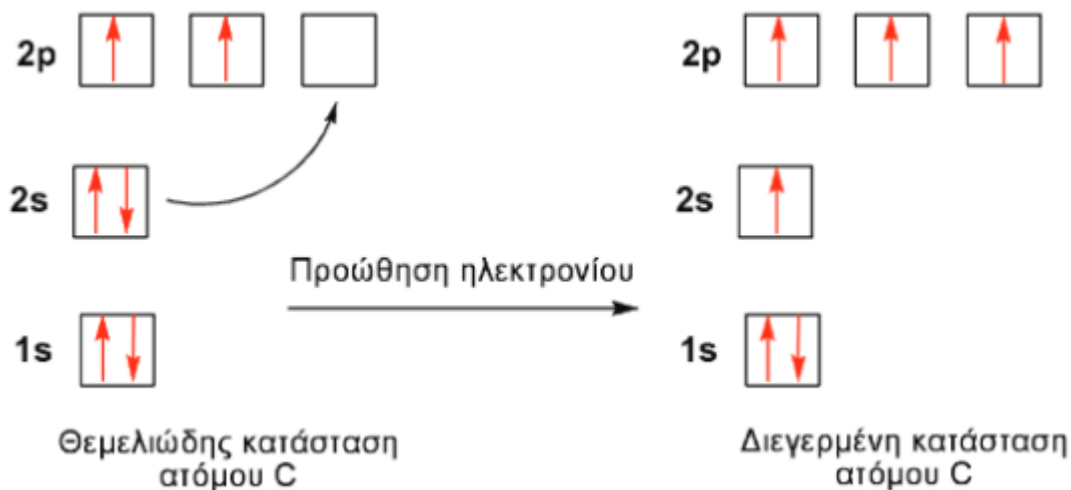
Ο άνθρακας είναι ένα αμέταλλο χημικό στοιχείο με σύμβολο C (Carbon), έχει ατομικό αριθμό 6 και η ηλεκτρονιακή του διαμόρφωση είναι $1s^2 2s^2 2p^2$ (Εικόνα 1). Η ονομασία του προέρχεται από τη λατινική λέξη carbo και τη γαλλική charbon που σημαίνουν κάρβουνο. Είναι το 4^ο πιο άφθονο χημικό στοιχείο κατά μάζα στο σύμπαν και 2^ο στον ανθρώπινο οργανισμό. Αποτελεί το πρώτο στοιχείο της 14^{ης} ομάδας του περιοδικού πίνακα και δρα σχεδόν πάντα ως τετρασθενές στοιχείο σχηματίζοντας 4 ομοιοπολικούς χημικούς δεσμούς. Το στοιχείο αυτό εμφανίζεται ως άνθρακας-12 (^{12}C) που αποτελεί σχεδόν το 99 % του άνθρακα στο σύμπαν. Ο άνθρακας-13 (^{13}C) που αποτελεί περίπου 1 %, καθώς υπάρχει και ο άνθρακας 14 (^{14}C), ο οποίος αποτελεί μια μικρή ποσότητα συνολικού άνθρακα [1]. Ο άνθρακας είναι ένα από τα πιο άφθονα στοιχεία στο σύμπαν και ένα από τα πιο ευπροσάρμοστα. Θεωρείται ως ένα ευέλικτο συστατικό υλικού όχι μόνο επειδή είναι ελαφρύ, αλλά και επειδή μπορεί να υιοθετήσει μια ποικιλία διαμορφώσεων με διαφορετικές δυνατότητες σύνδεσης που οδηγούν σε αλλότροπα άνθρακα που παρουσιάζουν ξεχωριστές ιδιότητες[2,3]



Εικόνα 1. Το άτομο του άνθρακα που περιέχει 6 πρωτόνια και 6 νετρόνια στον πυρήνα και 6 ηλεκτρόνια τοποθετημένα σε στοιβάδες

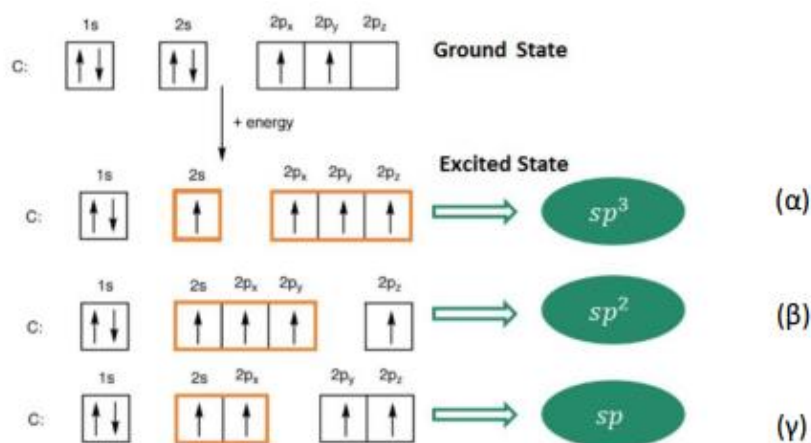
1.1.1 Υβριδισμός του άνθρακα

Η ηλεκτρονική δομή του ατόμου άνθρακα στη βασική κατάσταση είναι: $1s^2, 2s^2, 2p_x^1, 2p_y^1$ (Εικόνα 2). Το $1s^2$ τροχιακό περιλαμβάνει δύο ισχυρά συνδεδεμένα προς τον πυρήνα ηλεκτρόνια, τα οποία ονομάζονται πυρηνικά ηλεκτρόνια. Τα υπόλοιπα 4 ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν τα ατομικά τροχιακά $2s^2$ και $2p^2$ τα οποία είναι ασθενώς συνδεδεμένα σε σχέση με τα πυρηνικά. Για να σχηματίσει τέσσερις ομοιοπολικούς δεσμούς το άτομο άνθρακα, χρειάζονται τέσσερα μη δεσμικά ηλεκτρόνια. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί όταν ένα ηλεκτρόνιο μεταφέρεται από το $2s$ στο τροχιακό $2p_z$ δημιουργώντας την παρακάτω ηλεκτρονική δομή: $1s^2, 2s^1, 2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^1$.



Εικόνα 2. Ο μηχανισμός προώθησης ενός ηλεκτρονίου από το 2s στο 2p τροχιακό του C και η τελική διεγερμένη κατάσταση [4].

Έτσι, δημιουργούνται υβριδικά τροχιακά που προέρχονται από τη μίξη των τροχιακών s και p. Τα υβριδικά τροχιακά είναι ισότιμα και δημιουργούν 4 δεσμούς γύρω από το άτομο του C. Ανάλογα με τον αριθμό των τροχιακών που συγχωνεύονται ορίζονται και τα διάφορα είδη υβριδισμών δηλαδή υβριδισμός sp^3 , sp^2 ή sp . Αναλυτικότερα, τα τροχιακά 2s και 2p του ατόμου άνθρακα μπορούν να υβριδοποιηθούν σχηματίζοντας sp^x υβριδοποιημένα τροχιακά. Όταν τα τροχιακά 2s υβριδοποιούνται με ένα από τα τρία τροχιακά 2p, δημιουργούνται δύο υβριδοποιημένα τροχιακά sp. Όταν τα 2s τροχιακά υβριδοποιούνται με δύο από τα τρία τροχιακά 2p, τότε σχηματίζονται τρία υβριδοποιημένα τροχιακά sp^2 . Τέλος, όταν τα 2s υβριδοποιούνται με τρία τροχιακά 2p, οδηγεί στο σχηματισμό τεσσάρων υβριδισμένων τροχιακών sp^3 (Εικόνα 3). Ο υβριδισμός είναι ο λόγος που ο άνθρακας μπορεί να σχηματίσει τέσσερις ομοιοπολικούς δεσμούς, παρόλο που στη βασική κατάσταση έχει μόνο δύο διαθέσιμα ηλεκτρόνια ισοζυγίου [4–6]. Ανάλογα με τον τύπο υβριδισμού, τα άτομα άνθρακα συνδέονται μεταξύ τους σχηματίζοντας διαφορετικές δομές με ομοιοπολικούς δεσμούς διαφόρων μηκών και γωνιών.

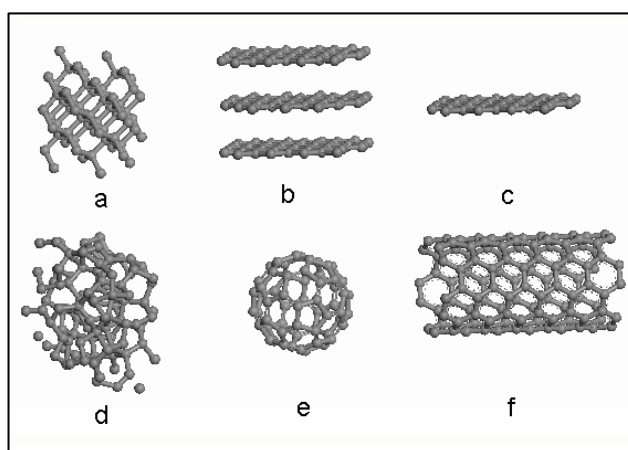


Εικόνα 3 Σχηματική απεικόνιση των υβριδικών τροχιακών του άνθρακα. (α) Σχηματισμός sp^3 τροχιακών, (β) Σχηματισμός sp^2 τροχιακών, (γ) Σχηματισμός sp τροχιακών [5].

1.1.2 Αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα

Στο άτομο του άνθρακα τα ηλεκτρόνια σθένους σχηματίζουν sp^3 -, sp^2 - και sp -υβριδοποιημένες καταστάσεις, για αυτό και διαθέτουν ένα ευρύ φάσμα ιδιοτήτων με πολυάριθμες εφαρμογές σε αρκετούς τομείς της επιστήμης.

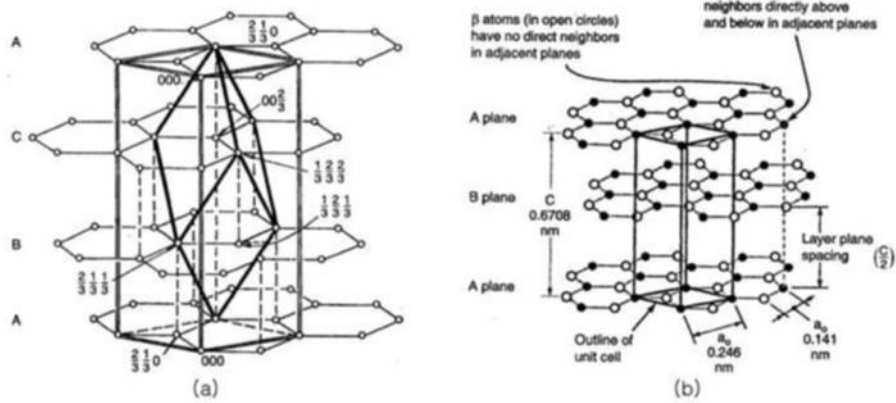
Ο γραφίτης και το διαμάντι είναι δύο φυσικές κρυσταλλικές δομές του άνθρακα, διαθέτουν όλα τα τροχιακά σε sp^2 ή sp^3 δεσμό άνθρακα-άνθρακα, αντίστοιχα. Ωστόσο, έχει ανακαλυφθεί μια μεγάλη ποικιλία αλλοτροπικών μορφών άνθρακα με αξιοσημείωτες ιδιότητες. Ίσως οι πιο ενδιαφέρουσες από αυτές τα ανακαλύψεις είναι τα φουλλερένια (Fullerenes), οι μονοδιάστατοι νανοσωλήνες άνθρακα (Carbon Nanotubes, CNTs) και το δισδιάστατο γραφένιο (Graphene) (Εικόνα 4) [7]. Οι αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα που θα αναφέρει αυτή η διπλωματική εργασία είναι γραφίτης και κατά συνέπεια το γραφένιο.



Εικόνα 4 Απεικόνιση αλλοτροπικών μορφών του άνθρακα: α) διαμάντι, β) γραφίτης, γ) γραφένιο, δ) άμορφος άνθρακας, ε) Φουλλερένιο C60, στ) νανοσωλήνας άνθρακα(CNT)[8].

Γραφίτης

Ο γραφίτης προέρχεται από την ελληνική λέξη «γράφειν», που σημαίνει «γράφω». Το υλικό έχει γενικά χρώμα γκρι-μαύρο, αδιαφανές και έχει μία λαμπερή μαύρη γυαλάδα. Αυτό που το καθιστά μοναδικό είναι ότι έχει ιδιότητες μετάλλου και ιδιότητες αμέταλλου. Είναι εύκαμπτο αλλά μη ελαστικό, έχει υψηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα και είναι ιδιαίτερα πυρίμαχο υλικό και χημικά αδρανές. Ο ασυνήθιστος συνδυασμός ιδιοτήτων οφείλεται στη κρυσταλλική του δομή[9].

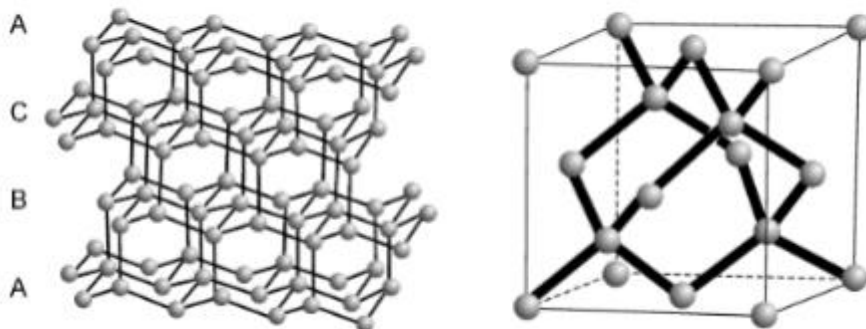


Εικόνα 5 Η διάταξη των πλεγμάτων(στρώσεων) στον (α)εξαγωνικό και (β) ρομβοεδρικό γραφίτη [10].

Αναλυτικότερα, οι ενδιαφέρουσες ιδιότητες του γραφίτη οφείλονται σε μεγάλο βαθμό στους ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς μεταξύ ατόμων άνθρακα σε επίπεδα στρώματα και στη σχετικά αδύναμη σύνδεση που δημιουργείται με δυνάμεις Van der Waals μεταξύ των επιπέδων. Τα άτομα του άνθρακα δομούνται εξαγωνικά σε ένα επίπεδο σχηματίζοντας σύστημα δαχτυλιών, ενώ τα στρώματα είναι στοιβαγμένα παράλληλα το ένα στο άλλο. Ο υψηλός βαθμός της ανισotropίας στο γραφίτη προκύπτει από τους δύο τύπους συνδέσεων ενεργοποιώντας τις διαφορετικές κρυσταλλικές κατευθύνσεις[9,10]. Η διάταξη του γραφίτη, αποτελείται από σειρά στοιβάδας παράλληλων επιπέδων όπου οι κύκλοι που δείχνουν τη θέση των ατόμων άνθρακα, κάθε άτομο άνθρακα συνδέεται με τρία άλλα άτομα, σχηματίζοντας συνεχόμενα εξάγωνα, επομένως μπορεί να θεωρηθεί ως ένα ουσιαστικά άπειρο δισδιάστατο μόριο. Οι δύο τύποι γραφίτη (Εικόνα 5) που υπάρχουν είναι ο εξαγωνικός ή α-γραφίτης και ο ρομβοεδρικός β-γραφίτης. Στον εξαγωνικό ακολουθείται η διάταξη ABAB όπου τα άτομα του φύλλου B είναι πάνω από τα κέντρα των εξαγώνων του A, ενώ στον ρομβοεδρικό η διάταξη που ακολουθείται είναι ABCABC[10].

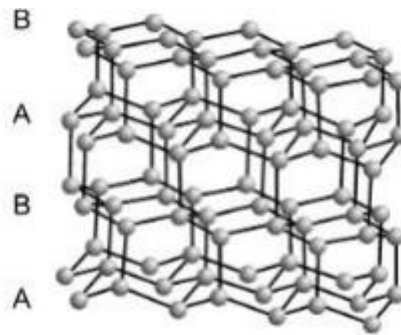
Διαμάντι

Το διαμάντι προέρχεται από τις ελληνικές λέξεις «διαφανές» και «αδάμας» και είναι γνωστό από την αρχαιότητα με πρώτη ανακάλυψη να αναφέρεται περί το 4000π.Χ στην Ινδία. Η δομή του διαμαντιού αποτελείται από άτομα άνθρακα με sp^3 υβριδισμό όπου το κάθε ένα άτομο συνδέεται με άλλα 4 σχηματίζοντας τετράεδρα. Η κρυσταλλική δομή του συνηθέστερου τύπου διαμαντιού είναι κυβική εδροκεντρωμένη με 8 άτομα στην κάθε μονάδα δόμησης. (Εικόνα 6)[11].



Εικόνα 6 Η δομή του πλέγματος του κυβικού διαμαντιού και το στοιχειώδες κελί του [11]

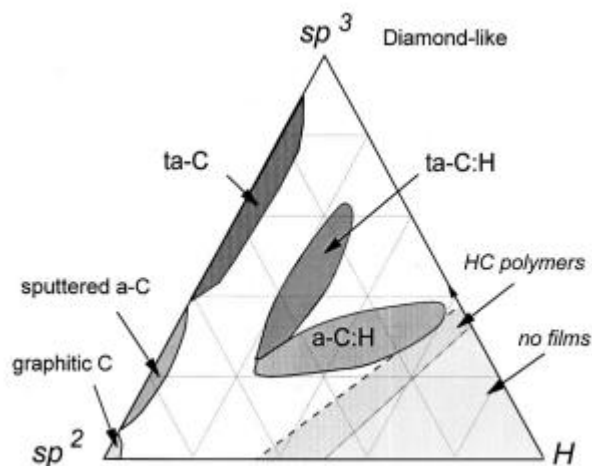
Ένας άλλος τύπος διαμαντιού είναι ο εξαγωνικός (Εικόνα 7), ο οποίος είναι εξαιρετικά σπάνιος στη φύση και ανακαλύφθηκε στην Αριζόνα μέσα σε μετεωρίτη το 1967. Τα άτομα του άνθρακα διαθέτουν sp^3 υβριδισμό και σχηματίζουν τετράεδρα με αλλαγές στη μονάδα όπου αποτελείται από 4 άτομα [11].



Εικόνα 7 Η δομή του εξαγωνικού διαμαντιού. Η διάταξη των ατόμων στον οριζόντιο κρύσταλλο [11].

Άμορφος άνθρακας

Ο άμορφος άνθρακας χαρακτηρίζεται από έλλειψη κρυσταλλικότητας (Εικόνα 8) και αναφέρεται σε υλικά όπως το κάρβουνο, ο γαιάνθρακας, η αιθάλη, κλπ. Σε αυτές τις περιπτώσεις, τα άτομα άνθρακα έχουν κυρίως sp^3 και sp^2 υβριδισμό, ενώ υπάρχει ένα ποσοστό ατόμων με υβριδισμό sp . Επιπλέον είναι πιθανή η παρουσία έως και 60% υδρογόνου. Οι φυσικές τους ιδιότητες εξαρτώνται από την αναλογία sp^2/sp^3 δεσμών προσεγγίζοντας τόσο τα χαρακτηριστικά του γραφίτη, όσο και τα χαρακτηριστικά του διαμαντιού [12].

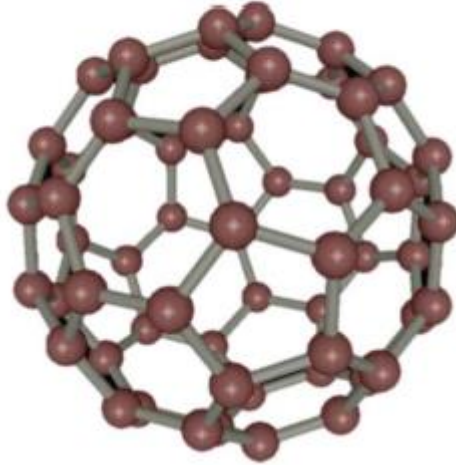


Εικόνα 8 Διάγραμμα τριαδικής φάσης άμορφου άνθρακα. Οι γωνίες αντιστοιχούν σε διαμάντι, γραφίτη και υδρογονάνθρακες, αντίστοιχα [12].

Φουλερένια

Τα φουλερένια (fullerenes) ανακαλύφθηκαν το 1985 από τους Robert F. Curl Jr., Sir Harold W. Kroto και Richard E. Smalley [13] το 1996 τιμήθηκαν για την ανακάλυψη τους με το βραβείο Νόμπελ Χημείας. Τα φουλερένια αποτελούνται από ένα σφαιρικό ή ελλειψοειδές σχήμα με μερικές δεκάδες

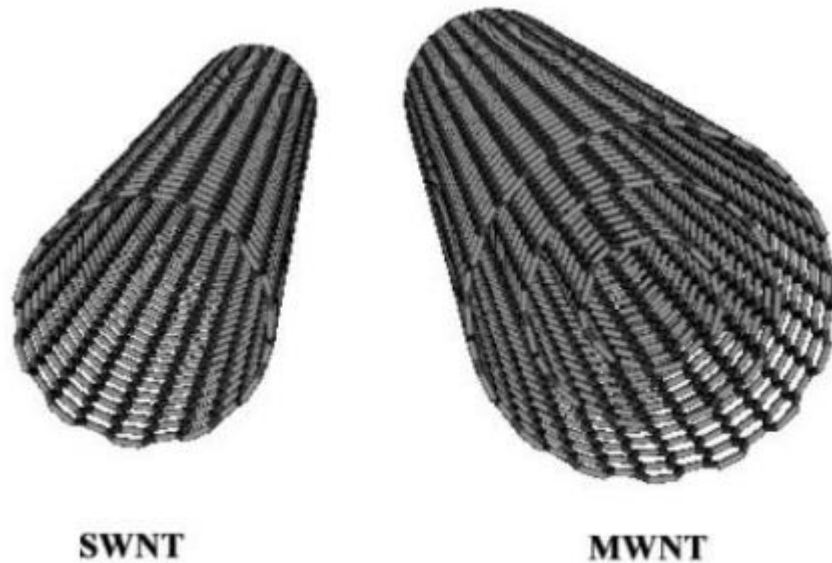
άτομα άνθρακα. Τα μόρια αυτά ονομάστηκαν buckyballs ή buckminster fullerenes, εκ των οποίων το πιο γνωστό είναι το φουλερένιο C₆₀, που αποτελείται από 60 άτομα άνθρακα τα οποία και διατάσσονται σε 12 πεντάγωνα και 20 εξάγωνα. Σχηματικά μοιάζουν με μία μπάλα ποδοσφαίρου (Εικόνα 9).



Εικόνα 9 Μοριακή δομή φουλερενίου (C₆₀) [14].

Νανοςωλήνες άνθρακα

Οι νανοςωλήνες άνθρακα (Carbon Nanotubes, CNTs) αποτελούν μια αλλοτροπική νανοδομή του άνθρακα με κυλινδρική συμμετρία. Η δομή των νανοςωλήνων είναι μακριά, λεπτά σωληνωτά δίκτυα των οποίων τα τοιχώματα απαρτίζονται από άτομα άνθρακα που έχουν εξαγωνική δομή, κλειστά σε τουλάχιστον το ένα άκρο τους με κατάλληλη ημισφαιρική δομή (Εικόνα 10).



Εικόνα 10 Νανοςωλήνες που δημιουργούνται με τύλιγμα φύλλων γραφίτη. Αριστερά: απλού τοιχώματος, Δεξιά: πολλαπλών τοιχωμάτων

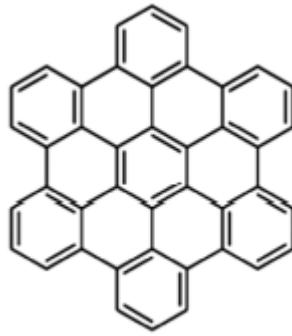
Τα άκρα κλείνονται από ημισφαιρικά φουλερένια, τα οποία καθορίζουν τη διάμετρο του νανοςωλήνα άνθρακα. Μπορούν να κατανεμηθούν σε τρεις κατηγορίες νανοςωλήνων άνθρακα:

1. Single-Wall Carbon Nanotubes-SWCNTs ,(μονο-τοιχωματικοί)που αποτελούνται από ένα φύλλο γραφενίου τυλιγμένο σε σχήμα κυλίνδρου με καθορισμένη διεύθυνση.
2. Double-Wall Carbon Nanotubes-DWCNTs, (δι-τοιχωματικοί) που περιλαμβάνουν δύο φύλλα γραφενίου
3. Multi-Wall Carbon Nanotubes- MWCNTs, (πολυ-τοιχωματικοί) που αποτελούνται από μια σειρά από φύλλα γραφενίου, τα οποία είναι τυλιγμένα ομοκεντρικά το ένα μέσα στο άλλο.

Οι πιο ενδιαφέρουσες ιδιότητες αυτών των δομών είναι τα ηλεκτρικά-ηλεκτρονικά, μηχανικά και χημικά χαρακτηριστικά τους, τα οποία ανοίγουν το δρόμο για πληθώρα μελλοντικών χρήσεων τους [14 15,16]

1.2 Γραφένιο

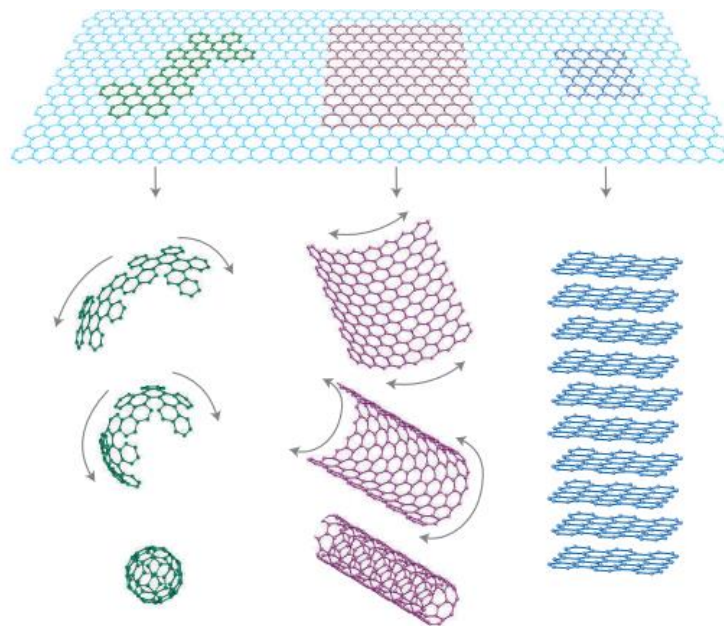
Το γραφένιο είναι ένα δυσδιάστατο υλικό, αποτελεί αλλοτροπική μορφή του άνθρακα, όπου προέρχεται από τον γραφίτη. Ειδικότερα, αποτελείται από μονά φύλλα γραφίτη, με δομή εξαγωνικού πλέγματος και πάχος ενός ατόμου άνθρακα (Εικόνα 11).



Εικόνα 11 Δομή γραφενίου [17]

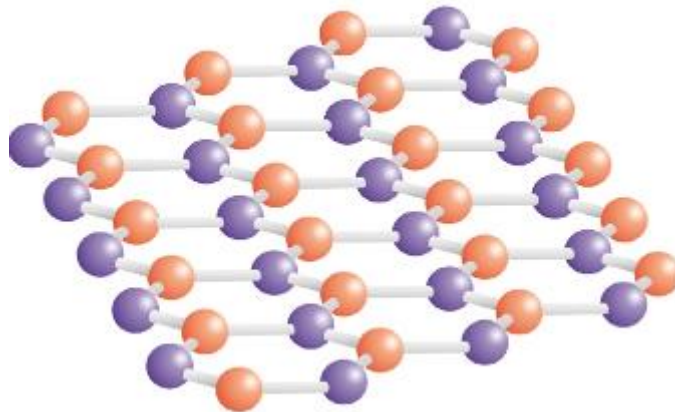
Αποτελεί τη βασική δομή για τη δημιουργία των υπόλοιπων αλλοτροπικών μορφών άνθρακα. Η δομή του γραφίτη σχηματίζεται στοιβάζοντας πολλά φύλλα γραφενίου. Τυλίγοντας κυλινδρικά ένα φύλλο γραφενίου λαμβάνεται νανοσωλήνας άνθρακα, ενώ γραφένιο σε σφαιρική δομή ισοδυναμεί με την κρυσταλλική δομή του φουλερενίου (Εικόνα 12) [18]

Το γραφένιο αρχικά αποτελούσε ένα θεωρητικό μοντέλο που χρησιμοποιούταν για την κατανόηση της δομής των υπόλοιπων γραφιτικών μοντέλων. Το 2004 ο Andre Geim και ο Kostya Novoselov, κατάφεραν να απομονώσουν ένα φύλλο γραφενίου μέσω της μεθόδου της μηχανικής αποφλοίωσης, η οποία περιλαμβάνει την αποφλοίωση του γραφίτη κάνοντας χρήση μίας απλής κολλητικής ταινίας. Με αυτήν την τεχνική κατάφεραν την απομόνωση διαστάσεων κρυστάλλων γραφενίου, υψηλής ποιότητας και ελεύθερης κατάστασης, πάνω σε μη κρυσταλλικά υποστρώματα ή σε υγρά αιώρηματα. Το επίτευγμα αυτό είχε ως αποτέλεσμα τη βράβευσή τους με το Νόμπελ Φυσικής το 2010.



Εικόνα 12 Το γραφένιο η βασική μονάδα των γραφιτικών δομών [19].

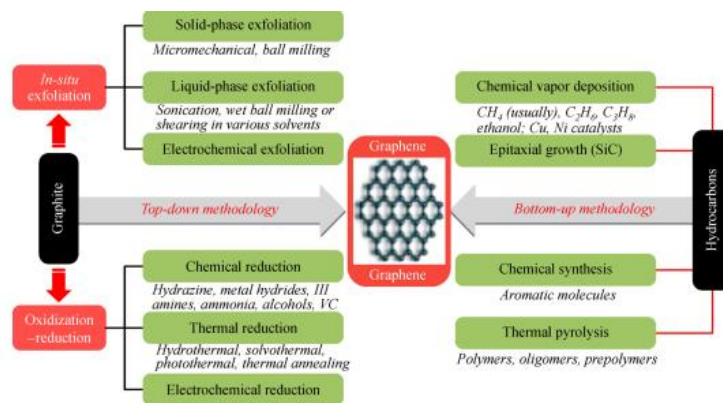
Τα άτομα άνθρακα στο γραφένιο εμφανίζουν υβριδισμό sp^2 , με αποτέλεσμα να δημιουργούνται τρεις σ δεσμοί, οι οποίοι είναι οι ισχυρότεροι ομοιοπολικοί δεσμοί. Οι δεσμοί αυτοί έχουν τα ηλεκτρόνιά τους εντοπισμένα πάνω στο επίπεδο σύνδεσης των ατόμων άνθρακα και είναι ο βασικός λόγος για την αντοχή και τις μηχανικές ιδιότητες του γραφενίου. Τα p τροχιακά έχοντας κάθετο προσανατολισμό στο μοριακό επίπεδο, σχηματίζουν π δεσμούς, που είναι υπεύθυνοι για τα φαινόμενα επίπεδης αγωγιμότητας που παρουσιάζονται στο γραφένιο. Η δομή του γραφενίου είναι κυψελοειδής και αναπτύσσεται σε δύο διαστάσεις. Το μήκος δεσμού μεταξύ των ατόμων άνθρακα είναι περίπου 1,42 Å και είναι μια μέση τιμή μεταξύ των μηκών του απλού και του διπλού δεσμού. Η εν λόγω δομή αποτελείται από δύο ισοδύναμα κρυσταλλογραφικά τριγωνικά πλέγματα Bravais με βάση δύο άτομων, A και B, που συνεισφέρουν δύο ηλεκτρόνια ανά κυψελίδα στις ηλεκτρικές ιδιότητες (Εικόνα 13)[17,19,20].



Εικόνα 13 Κρυσταλλογραφική δομή γραφενίου. Τα άτομα από διαφορετικά υποπλέγματα (A και B) σημειώνονται με διαφορετικά χρώματα

1.2.1 Τρόποι σύνθεσης γραφενίου

Η σύνθεση του γραφενίου μπορεί να επιτευχθεί με δύο κύριες μεθόδους, από κάτω προς τα πάνω και από πάνω προς τα κάτω, αντίστοιχα. Η μέθοδος «bottom-up» πραγματοποιεί την σύνθεση του γραφενίου από εναλλακτικές πηγές άνθρακα, ενώ η μέθοδος «Top-down» βασίζεται στον διαχωρισμό στοιβαγμένων στρωμάτων γραφίτη για να αποδώσουν μεμονωμένα φύλλα γραφενίου (Εικόνα 14)[21].



Εικόνα 14 Σχηματική αναπαράσταση για σύνθεση γραφενίου μέσω διαφορετικών προσεγγίσεων[21].

Οι περισσότερες μέθοδοι παρασκευής του γραφενίου βασίζονται κυρίως στον γραφίτη. Οι βασικοί μέθοδοι παρασκευής του περιλαμβάνουν τη μέθοδο μηχανικής αποφλοιώσης, την αποφλοιώση υγρής φάσης, την εναπόθεση χημικών ατμών. Παρά την ταχεία εξέλιξη των μεθόδων, οι μέθοδοι προετοιμασίας χαμηλού κόστους γραφενίου μεγάλης επιφάνειας, μονού στρώματος και υψηλής καθαρότητας είναι ακόμα σε πρώιμη κατάσταση, γεγονός που παρεμποδίζει την παραγωγή μεγάλης κλίμακας γραφενίου για εμπορικές εφαρμογές [31]

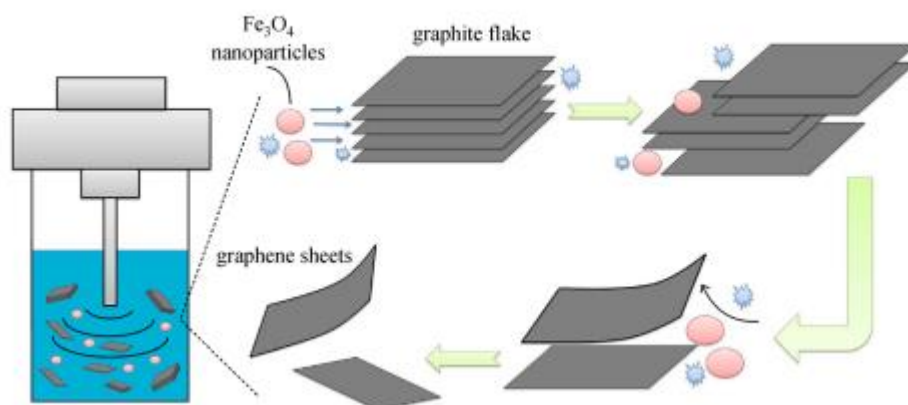
- Σύνθεση Top-down

Μέθοδος αποφλοιώσης υγρής φάσης (Liquid Phase Exfoliation Method, LPE)

Η αποφλοιώση υγρής φάσης είναι ένας ευέλικτος και βιώσιμος τρόπος για την παραγωγή μονοστρωματικού γραφενίου, που βασίζεται στην αποφλοιώση του γραφίτη σε υγρό περιβάλλον με χρήση υπερήχων. Ο γραφίτης μπορεί να απογυμνωθεί από υπερήχους με την χρήση κατάλληλων διαλυτών απουσία ή παρουσία επιφανειοδραστικών ουσιών[21]. Το εναιώρημα είναι απαραίτητο να φυγοκεντρείται για την απορρίψει των μεγαλύτερων και βαρύτερων νιφάδων με τη μορφή ιζήματος. Το μέγεθος των νιφάδων γραφενίου που προκύπτουν δεν μπορεί να ελεγχθεί με αυτήν τη μέθοδο. Ωστόσο, είναι δυνατή η παρασκευή μεγάλων ποσοτήτων γραφενίου.

Η επιλογή κατάλληλου οργανικού διαλύτη είναι πολύ σημαντική, καθώς ο διαλύτης πρέπει να έχει παρόμοια επιφανειακή ενέργεια με αυτή του γραφίτη για να επιτευχθεί επαρκής διασπορά. Έχοντας παρόμοια επιφανειακή ενέργεια το ενεργειακό φράγμα που πρέπει να ξεπεραστεί για να αποκολληθεί ένα στρώμα γραφενίου από τον κρύσταλλο γραφίτη μειώνεται. Η αποφλοιώση γραφίτη στον οργανικό διαλύτη προκαλείται από τις συχνότητες υπερήχων[22].

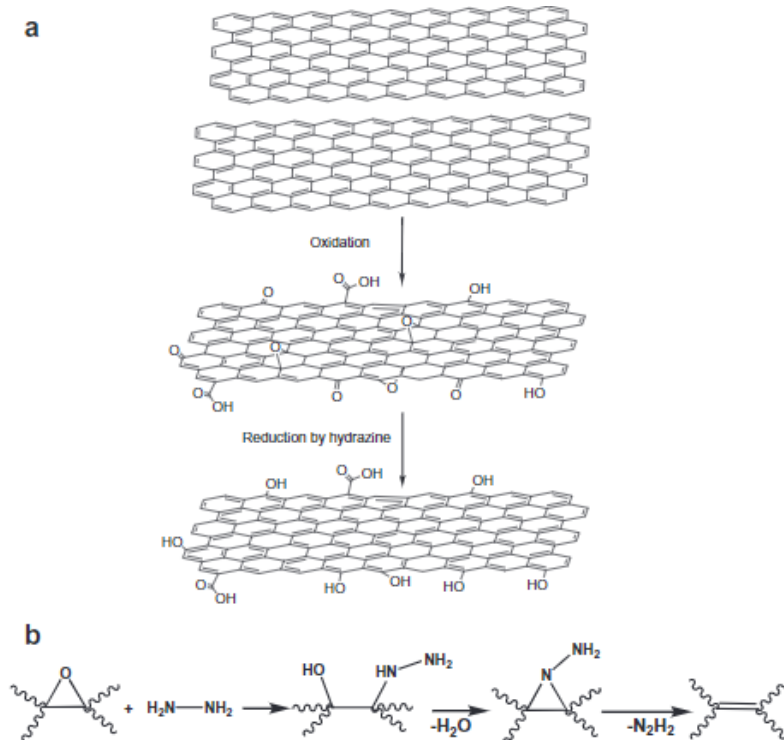
Μια νέα μέθοδος διαχωρισμού των στρωμάτων γραφενίου είναι η υποβοηθούμενη αποφλοιώση από νανοσωματίδια του γραφίτη σε γραφένιο. Η μέθοδος βασίζεται στη χρήση μαγνητικών νανοσωματιδίων Fe_3O_4 διευκολύνουν την αποκόλληση των γραφενικών στρωμάτων (Εικόνα15) [23]. Διαπιστώθηκε ότι η αποφλοιώση με χρήση νανοσωματιδίων είναι μια εφαρμόσιμη τεχνική για τη μείωση του χρόνου στους υπερήχους και καταστολή δομικών ελαττωμάτων που προκύπτουν.



Εικόνα 15 Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου αποφλοίωσης με τη βοήθεια νανοσωματιδίων σε υγρή φάση[23].

Επιπλέον έχει αναπτυχθεί μια πράσινη μέθοδος για την σύνθεση λίγων στρωμάτων γραφενίου από γραφίτη σε καθαρό νερό χωρίς καμία χρήση χημικών ή επιφανειοδραστικών ουσιών[24]. Η μέθοδος άνοιξε το δρόμο της παραγωγής υλικών με βάση το γραφένιο, φιλικών προς το περιβάλλον, οικονομικά αποδοτικών και με δυνατότητα για πραγματικές εφαρμογές.

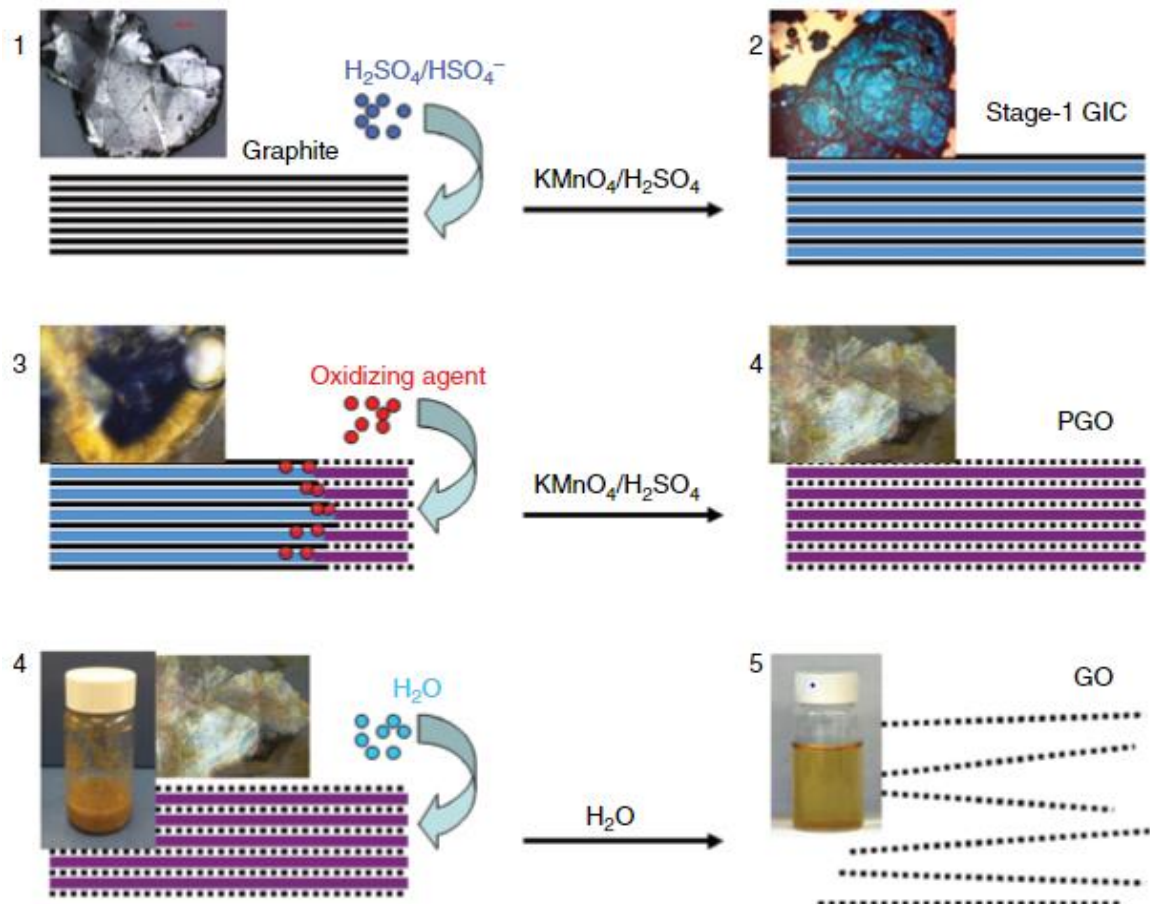
Αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου



Εικόνα 16 α. Χημική μετατροπή γραφενίου από την αναγωγή του οξειδίου του γραφίτη β. προτεινόμενη οδός αντίδρασης ανάγωγη με υδραζίνη

Η χημική αναγωγή του GO είναι μια αποτελεσματική μέθοδο παραγωγής γραφενίου και με δυνατότητα παραγωγής σε μεγάλη κλίμακα. Ένα μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι το γεγονός ότι τα μειωμένα φύλλα γραφενίου τείνουν να συναρμολογούνται.

Το GO θεωρείται ως μία από τις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες μεθόδους παραγωγής γραφενίου και συνήθως παράγεται από οξείδωση του γραφίτη ακολουθώντας από την αποφλοίωση του. Αυτή η διαδικασία μπορεί να επιτευχθεί με επεξεργασία του γραφίτη με μια σειρά ισχυρών οξειδωτικών παραγόντων (Εικόνα 16). Μεταξύ των διαφόρων μεθόδων, η μέθοδος Hummers ως καθώς και τροποποιημένη μέθοδος Hummers που περιλαμβάνει τη χρήση υπερμαγγανικού καλίου, νιτρικού νατρίου και θεικού οξέος είναι οι πιο δημοφιλείς μέθοδοι για την παρασκευή GO.



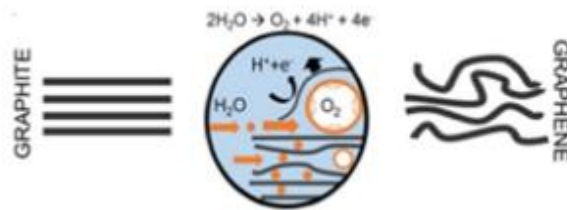
Εικόνα 17 Σχηματική απικόνιση γραφίτη σε οξείδιο του γραφενίου μέσω της διαδικασίας τριών βημάτων

Ο γραφίτης μετατράπηκε αρχικά σε ένωση ένωση παρεμβολής γραφίτη (Graphite Intercalation Compound, GIC) (Εικόνα 17) από την ανάμιξη του με πυκνό θεικό οξύ (H_2SO_4). Η οξείδωση συνεχίστηκε ως ότου να μετατραπεί σε οξειδωμένο γραφίτη και τελικά σε GO με την διαδικασία της αποφλοίωσης.

Για την αναγωγή χρησιμοποιούνται συνήθως τοξικοί αναγωγικοί παράγοντες, όπως η υδραζίνη ή βοροϋδρίδιο του νατρίου, τα οποία είναι επιβλαβή για το περιβάλλον. Η χρήση πράσινων αναγωγικών παραγόντων έναντι τοξικών ελκυστικά θέματα στον τομέα του γραφενίου. Όλοι οι παράγοντες αναγωγής έχουν αποδειχθεί φιλικό προς το περιβάλλον και τα προϊόντα που λαμβάνονται είναι εξαιρετικά διασπειρόμενα και βιοσυμβατά[25].

Ηλεκτροχημική αποφλοιώση

Βασικός στόχος της σύνθεσης γραφενίου είναι η παραγωγή καθαρού γραφενίου με χαμηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνα, λιγότερα στρώματα και μεγάλο πλάγιο μέγεθος. Η αποφλοιώση γραφίτη σε υγρούς ηλεκτρολύτες σε συνθήκες περιβάλλοντος, εισάγει ομάδες οξυγόνου στο πλέγμα άνθρακα του γραφενίου και σπάει το γραφένιο σε μικρά κομμάτια (Εικόνα 18) [26]. Ηλεκτροχημική αποφλοιώση γραφίτη σε γραφένιο συνίσταται στη χρήση πηγών άνθρακα (γραφίτη ή πολύ προσανατολισμένες πυρολυτικές ράβδοι γραφίτη, φύλλα γραφίτη) ως ηλεκτρικά μέσα σε υδατικό ή μη υδατικό διάλυμα ηλεκτρολύτη[21]. Οι μέθοδοι ηλεκτροχημικής αποφλοιώσης έχουν δείξει κάποια δυνατότητα ελέγχου στις δομικές ιδιότητες των υλικών γραφενίου.

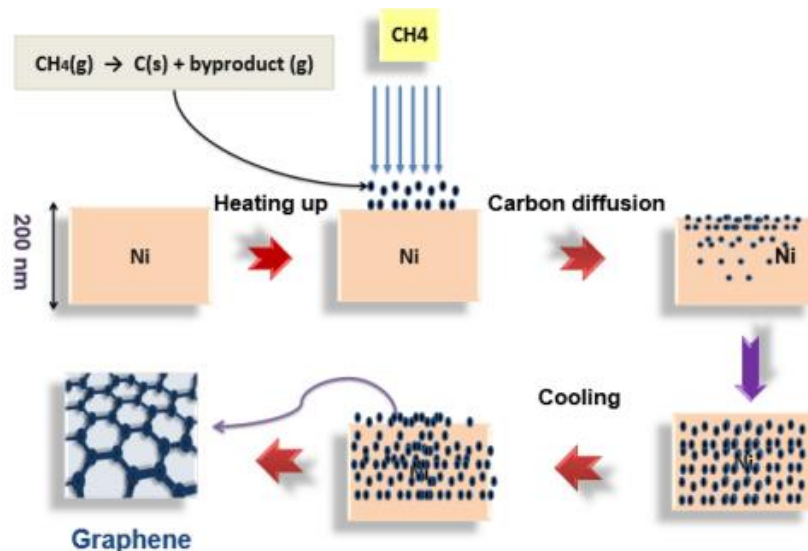


Εικόνα 18 Σχηματική απεικόνιση της ηλεκτροχημικής αποφλοιώσης γραφίτη.

Σύνθεση Bottom-up

Χημική εναπόθεση ατμών (CVD)

Η CVD είναι μια πολύπλοκη μέθοδος που απαιτεί ακριβή έλεγχο των παραμέτρων σύνθεσης (θερμοκρασία, πίεση, απόθεση χρόνος, τύπος προδρόμων). Ωστόσο, παραμένει ακόμα ελκυστική μέθοδος για την παρασκευή γραφενίου υψηλής ποιότητας.



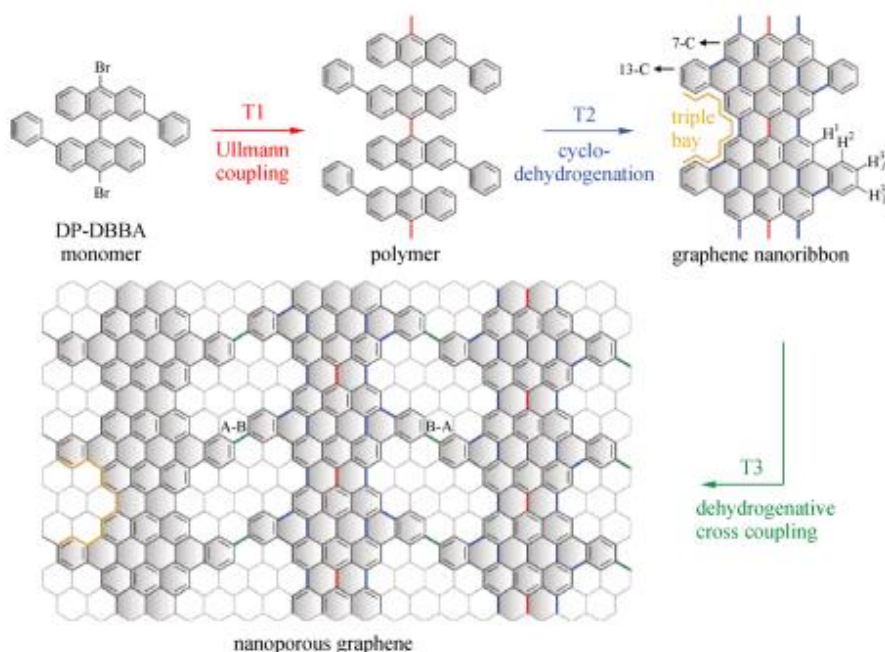
Εικόνα 19 Μηχανισμός ανάπτυξης γραφενίου με χημική εναπόθεση ατμών.

Η CVD αποτελεί μια διαδικασία με την οποία εισάγεται στον θάλαμο αντίδρασης ο ατμός ενός αερίωδου ή υγρού αντιδραστήριου που περιλαμβάνει ένα στοιχείο λεπτής μεμβράνης και λαμβάνει χώρα χημική αντίδραση στην επιφάνεια του υποστρώματος για την παραγωγή μονοστρωματικού

προϊόντος (Εικόνα 19). Τα υμένα γραφένιου που παράγονται με τη μέθοδο CVD μπορούν να επιδείξουν υψηλή αγωγιμότητα, μεγάλα πλευρικά μεγέθη και λεπτό πάχος. Η μέθοδος θεωρείται ο καταλληλότερος τρόπος για να παραχθεί γραφένιο για ηλεκτρονικές εφαρμογές[26–28].

Χημική σύνθεση από αρωματικά μόρια

Ο Moreno et al. ανέφερε μια μέθοδο για την σύνθεση νανοπορώδες γραφένιου που σχηματίστηκε σε ξεχωριστά στάδια. Για την σύνθεση χρησιμοποιήθηκε επιφανειακά υποβοηθούμενη σύζευξη αρωματικών μονομερών σε αλυσίδες πολυμερών με κυκλοδεϋδρογονικό αρωματισμό των ενδιάμεσων πολυμερικών αλυσίδων παράγοντας γραφενικές νανοκορδέλες (graphene nanoribbons) (Εικόνα 20). Η σύνδεση γραφενικών νανοκορδέλων πλευρικά με αφυδρογονική διασταυρούμενη σύζευξη οδηγεί στην σύνθεση νανοπόρώδες γραφένιου[21].

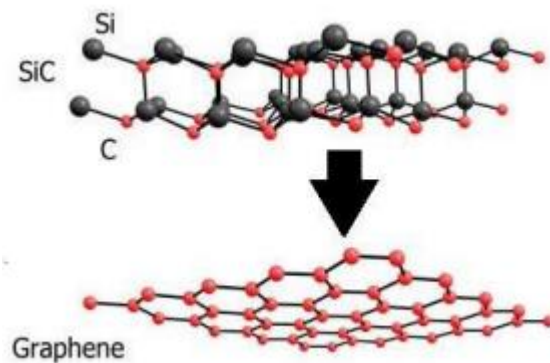


Εικόνα 20 Σχηματική απεικόνιση της συνθετικής ιεραρχικής διαδρομής για την παραγωγή νανοπορώδους γραφένιου [21].

Επιταξιακή μέθοδος

Η θερμική αποσύνθεση του SiC είναι μια πολλά υποσχόμενη μέθοδος για την παρασκευή γραφένιου υψηλής ποιότητας και του επιταξιακού γραφένιου. Με αυτό τον τρόπο το παραγόμενο γραφένιο μπορεί να εφαρμοστεί σε ηλεκτρικές διατάξεις απευθείας χωρίς μεταφορά[21].

Η μέθοδος στηρίζεται στη θερμική κατεργασία υποστρώματος από καρβίδιο του πυριτίου υπό συνθήκες κενού, που προκαλεί την επιφανειακή εξάχνωση του πυριτίου (αποσύνθεση), δημιουργώντας περίσσεια ελεύθερων ατόμων άνθρακα. Κατά αυτό τον τρόπο τα άτομα άνθρακα αναδιοργανώνονται στον χώρο, όπου σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες σχηματίζουν γραφενικές δομές (Εικόνα 21).



Εικόνα 21 Παρασκευή γραφενίου μέσω Επιταξιακής Ανάπτυξης.

Για την δημιουργία λίγων φύλλων γραφενίου απαιτείται ανόπτηση για μερικά λεπτά στους 1200°C. Αυτή η μέθοδος είναι δημοφιλής για την κατασκευή ημιαγωγών καθώς το καρβίδιο του πυριτίου παρουσιάζει συμπεριφορά μονωτή σε θερμοκρασία δωματίου, γεγονός που το καθιστά ιδανικό υπόστρωμα για τις ηλεκτρονικές εφαρμογές. Μειονέκτημα της μεθόδου είναι η δυσκολία να ελεγχθεί το ακριβές πάχος των σχηματιζόμενων υμενίων[29,30]

1.2.2 Ιδιότητες γραφενίου

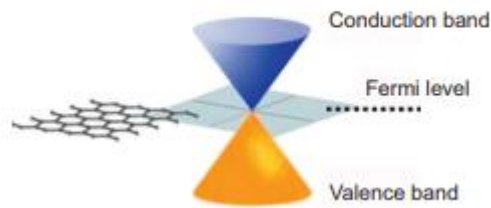
Το γραφένιο έχει επικεντρώσει το μεγαλύτερο επιστημονικό ενδιαφέρον λόγω των ποικίλων και μοναδικών ιδιοτήτων του. Παρακάτω παρουσιάζονται κάποιες από τις σημαντικότερες ιδιότητες του κατηγοριοποιημένες. Το γραφένιο διαθέτει πολλές εξαιρετικές ιδιότητες όσον αφορά την οπτική διαφάνεια, ηλεκτρική αγωγιμότητα, μηχανική αντοχή και θερμική αγωγιμότητα. Το γραφένιο αποτελείται μόνο από ένα ατομικό στρώμα ατόμων άνθρακα, είναι υπερβολικά λεπτό και πολύ ελαφρύ[31].

Ηλεκτρικές Ιδιότητες

Το γραφένιο είναι ημιμέταλλο, το οποίο σημαίνει ότι δεν είναι μέταλλο αλλά συμπεριφέρεται λίγο ή πολύ σαν μέταλλο και συνεπώς είναι αγωγός. Συγκρίνοντας το γραφένιο με τον χαλκό, ο οποίος είναι από τους καλύτερους αγωγούς, η ηλεκτρική αγωγιμότητα του γραφενίου είναι 35% υψηλότερη. Οι φορείς του φορτίου μπορούν να ρυθμίζονται συνεχώς μεταξύ των ηλεκτρονίων και των οπών σε υψηλές συγκεντρώσεις όπως $n=10^{13} \text{ cm}^{-2}$ και η ευκινησία τους (μ) μπορεί να υπερβεί τα $15.000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ακόμα και σε συνθήκες περιβάλλοντος. Η παρατηρούμενη ευκινησία είναι σχεδόν ανεξάρτητη από την θερμοκρασία. Οι παρατηρηθείς κινητικότητες εξαρτώνται ασθενώς από τη θερμοκρασία T , επομένως η ευκινησία στους 300K εξακολουθεί να είναι περιορισμένη λόγω της σκέδασης προσμίξεων, και ως εκ τούτου μπορεί να βελτιωθεί σημαντικά. Η κινητικότητα παραμένει σε υψηλά επίπεδα ακόμα και σε υψηλές συγκεντρώσεις.

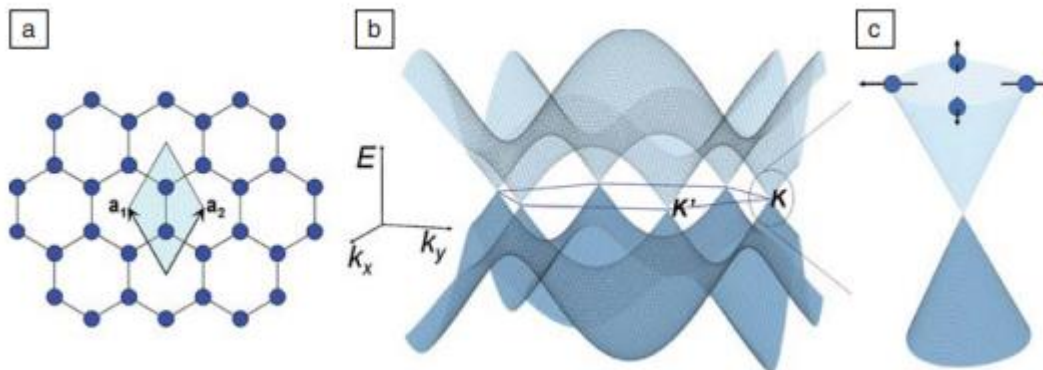
Ένα από τα πιο ενδιαφέροντα χαρακτηριστικά του γραφενίου είναι η ασυνήθιστη φύση των φορέων φορτίου, που συμπεριφέρονται σαν σωματίδια με μηδενική μάζα, γνωστά ως φερμιόνια Dirac. Το γραφένιο έχει πολύ υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα καθώς είναι

ημιαγωγός μηδενικού κενού, επειδή οι ζώνες αγωγιμότητας και ισορροπίας του συναντώνται στα σημεία Dirac (Εικόνα 22)[31].



Εικόνα 22 Ενεργειακό πεδίο γραφένιου.

Η ξεχωριστή φύση των φορέων φορτίου, που μιμούνται σχετικιστικά σωματίδια, θεωρούνται ηλεκτρόνια που έχουν χάσει τη μάζα ή με νετρόνια τα οποία έχουν αποκτήσει φορτίο ηλεκτρονίου και μπορούν να περιγραφούν με ακρίβεια από την 3D εξίσωση Dirac. Οι ζώνες σθένους (Valance band) και αγωγιμότητας (Conductionband) είναι συνημιτονοειδείς και εφάπτονται σε έξι σημεία. Στα σημεία K και K' (Εικόνα 23), οι ζώνες σθένους και αγωγιμότητας είναι εκφυλισμένες, με αποτέλεσμα το γραφένιο να είναι ημιαγωγός μηδενικού ενεργειακού χάσματος. Η υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα του μονοστρωματικού γραφενίου οφείλεται στην εξαιρετική του ποιότητα, που μεταφράζεται σε χαμηλή πυκνότητα ατελειών στο κρυσταλλικό πλέγμα του. Όταν παρουσιάζονται ατέλειες στο υλικό, μπορεί να αποτελέσουν σημεία σκέδασης που εμποδίζουν τη μεταφορά του φορτίου περιορίζοντας την ελεύθερη ροή των ηλεκτρονίων. [19,25,32]



Εικόνα 23 Πλέγμα κηρήθρας από γραφένιο με δύο άτομα ανά μονάδα κυψέλης και υποκείμενο τριγωνικό πλέγμα Bravais με διανύσματα πλέγματος a_1 και a_2 . (β) Δομή σφιχτά δεσμευτικής ταινίας των ζωνών γραφενίου π , λαμβάνοντας υπόψη μόνο το κοντινότερο γείτονα που χοροπηδά. Το E είναι ενέργεια και τα k_x και k_y είναι τα συστατικά x και y του διανύσματος κύματος. (γ) Δομή ζώνης κοντά στο σημείο K που δείχνει τη γραμμική σχέση διασποράς. Τα βέλη υποδηλώνουν την κατεύθυνση του φορέα.

Μηχανικές Ιδιότητες

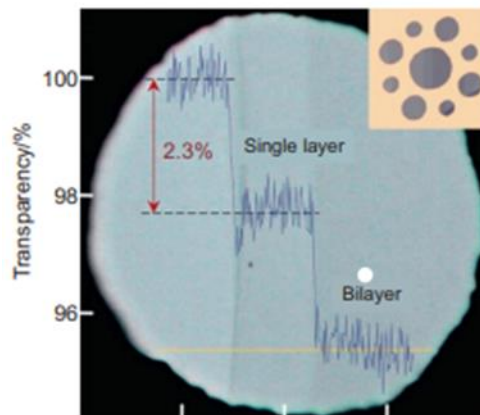
Οι εντυπωσιακές μηχανικές ιδιότητες του γραφενίου είναι ένας από τους λόγους που κάνουν το γραφένιο να ξεχωρίζει τόσο ως μεμονωμένο υλικό όσο και ως ενισχυτικός παράγοντας στα σύνθετα υλικά. Ο λόγος για τις εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες του γραφενίου έγκειται στη σταθερότητα των δεσμών sp^2 που σχηματίζουν εξαγωνικό πλέγμα και αντιτίθενται σε μια ποικιλία παραμορφώσεων εντός του επιπέδου.

Η ελαστικότητα του γραφένιο παρουσιάζει το μεγαλύτερο μέτρο καθώς έχει υπολογιστεί με μετρήσεις δύναμης-μετατόπισης και μικροσκοπία ατομικής δύναμης από τον Young ότι είναι περίπου 1TPa, ενώ η αντοχή του σε θραύση υπολογίζεται στα 130 GPa. Εκτός από πολύ ανθεκτικό το γραφένιο, είναι μη διαπερατό από τα αέρια, παρουσιάζει πολύ μεγάλη ειδική επιφάνεια που προσεγγίζει τα $2630\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ και θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως ένα αρκετά ευλύγιστο υλικό. Έχει την ιδανική ισορροπία μεταξύ ολκιμότητας και ευθραυστότητας, ιδιότητα η οποία είναι πολύ σημαντική, καθώς αναμένεται να χρησιμοποιηθεί αρκετά σε τεχνολογικές εφαρμογές.

Μία από τις σημαντικότερες μηχανικές ιδιότητες του γραφενίου είναι η αντοχή του σε θραύση, καθώς είναι ιδιότητα πολύ σχετική με εφαρμογές μηχανικής [29]. Η ανθεκτικότητα του γραφενίου οφείλεται στους ισχυρούς sp^2 δεσμούς μεταξύ των ατόμων άνθρακα. Επιπροσθέτως, είναι πολύ ελαφρύ, παρουσιάζει ιδιαίτερη ευλυγισία ως υλικό, καλή ολκιμότητα καθώς μπορεί να επιμηκυνθεί έως 20% του αρχικού του μεγέθους, ενώ δεν είναι διαπερατό από τα αέρια.[19,25,32,33]

Οπτικές Ιδιότητες

Επωφελούμενο από ένα ατομικό πάχος, το γραφένιο έχει πολύ υψηλή διαφάνεια 97,7% δηλαδή απορροφά μόνο το 2,3% του ορατού φωτός. Η διαφορά της διαπερατότητας μεταξύ ενός υποστρώματος και ενός στρώματος γραφενίου, καθώς και ενός διπλού στρώματος γραφενίου είναι και για τις δύο περιπτώσεις 2,3%. Η οπτική φασματοσκοπία απέδειξε ότι η διαπερατότητα είναι ουσιαστικά ανεξάρτητη από το μήκος κύματος (λ) και αυξάνεται με το πάχος των μεμβρανών, έτσι ώστε κάθε στιβάδα γραφενίου να προσθέτει άλλο 2,3% στη συνολική αδιαφάνεια (Εικόνα 24). Λόγω αυτής της άμεσης συσχέτισης, η διαπερατότητα του γραφενίου γίνεται αποτελεσματική ένδειξη των αριθμών του στρώματος γραφενίου[31].



Εικόνα 24 Απεικόνιση της οπτικής διαπερατότητας μονοστρωματικού και ολιγοστρωματικού γραφενίου.

Χημικές ιδιότητες

Το γραφένιο είναι η μόνη μορφή άνθρακα στην οποία κάθε άτομο μπορεί να αντιδράσει από δύο πλευρές λόγω τη δυσδιάστατης δομής του. Τα άτομα άνθρακα στην άκρη των φύλλων του γραφενίου έχουν ιδιαίτερη χημική δραστηριότητα και το γραφένιο έχει την υψηλότερη αναλογία ακριανών ανθράκων σε σχέση με τα άλλα αλλότροπα. Επιπλέον, το γραφένιο μπορεί να προσφέρει νέες ιδιότητες με χημική τροποποίηση, αυξάνοντας τη χημική δραστηριότητα του [34].

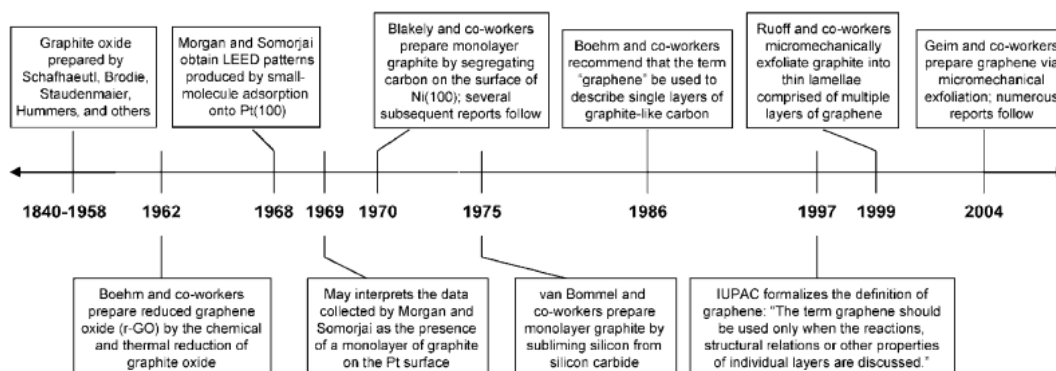
Θερμικές ιδιότητες

Το γραφένιο αποτελεί εξαιρετικό θερμικό αγωγό με θερμική αγωγιμότητα έως 3000 -6000 W/m/K . Σε συνδυασμό με την εξαιρετική δομική του σταθερότητα σε υψηλή θερμοκρασία έχει προταθεί ως θερμικό υλικό διαχείρισης. Επιπλέον η θερμική αγωγιμότητα είναι ιστροπική κατά το θεμελιώδες επίπεδο το οποίο σημαίνει ότι είναι ίδια σε κάθε κατεύθυνση.

Η θερμική αγωγιμότητα του γραφενίου μετρήθηκε στα 5300 W/m/K , ακόμη και αν ληφθεί υπόψη η μείωση που προκαλείται από τη σύζευξη με το υπόστρωμα SiO₂, η αγωγιμότητα του υποστηριζόμενου γραφενίου θα μπορούσε να φθάσει τα 600 W/m/K, πολύ υψηλότερη από αυτή του χαλκού[35].

1.3 Οξείδιο του γραφενίου (Graphene oxide-GO)

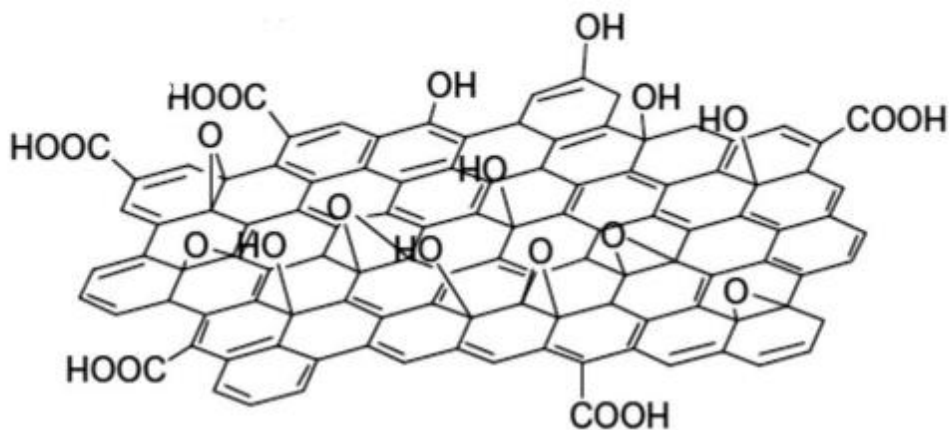
Ξεκινά με την ιστορία του GO, ιδιαίτερα με τη μορφή διαφόρων συνθετικών σχεδίων που έχουν προταθεί τα τελευταία 150 χρόνια από την ανακάλυψή του. Κατά συνέπεια, με την έλευση των πρωτοποριακών τεχνικών χαρακτηρισμού και την πρόοδο στην έρευνα μεταξύ της κοινότητας, η δομή του GO έχει επίσης εξελιχθεί, οι ιδιαιτερότητες των οποίων συζητούνται. Ένας βολικός τρόπος για να εξεταστεί η ιστορία των υλικών με βάση το γραφένιο (Εικόνα 25), είναι από την πρώτη παρασκευή του GO το 1840, έως το 2004, όπου το γραφένιο απέκτησε μεγάλη σημασία.



Εικόνα 25 Ιστορική επισκόπηση υλικών με βάση το γραφένιο από το 1840 έως το 2004.

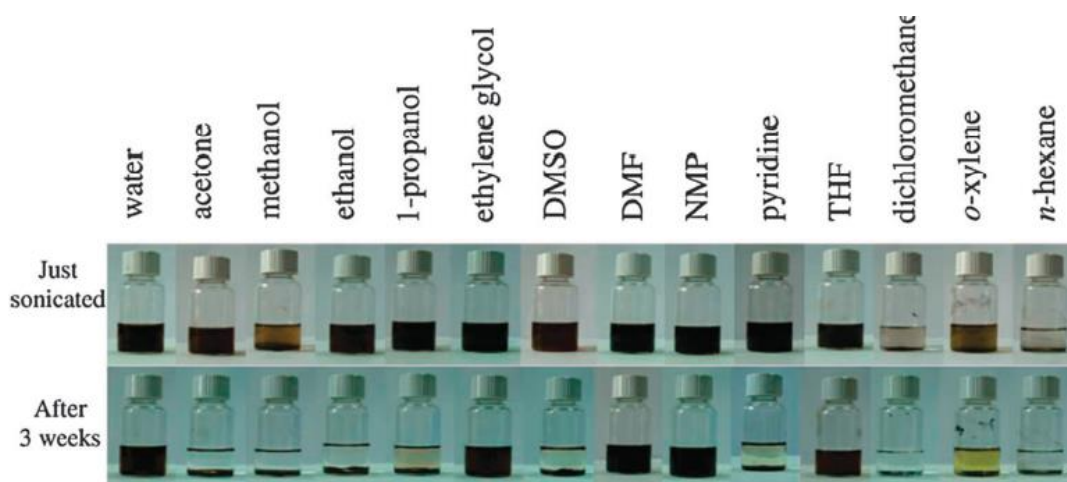
1.3.1 Δομή του οξειδίου του γραφενίου

Το GO μπορεί να περιγραφεί ως ένα ατομικά λεπτό φύλλο γραφίτη όπου διάφορες οργανικές λειτουργικές ομάδες συνδέονται ομοιοπολικά με το βασικό επίπεδο και τις άκρες του[36]. Οι ομάδες που συνδέονται με το βασικό επίπεδο είναι ομάδες εποξειδίου (C-O-C) και υδροξυλίου (C-OH) ,επιπλέον ομάδες καρβονυλίου (C = O), καρβοξυλικού οξέος (COOH) στις άκρες (Εικόνα 26) [36].



Εικόνα 26 Οξείδιο του γραφενίου.

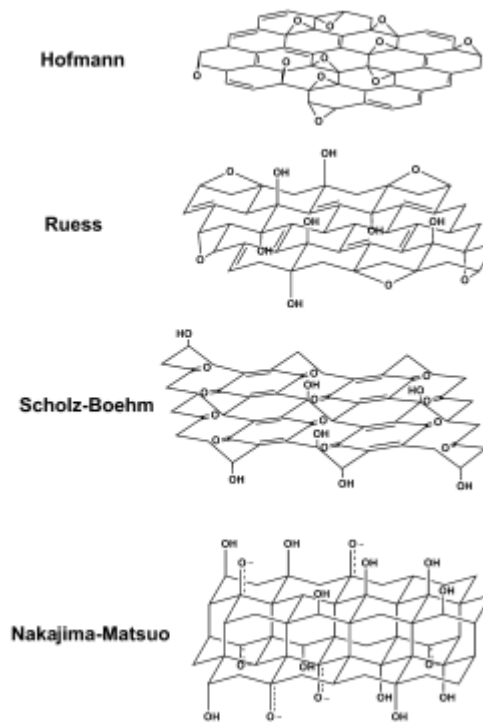
Η παρουσία αυτών των λειτουργικών ομάδων σε τυχαία αφθονία καθιστά το GO ένα χημικά πολύπλοκο, ανομοιογενές σύστημα που αποτελείται από ένα υβριδικό πεδίο sp^2/sp^3 . Η δομή του επιδρά στη μείωση του αριθμού των αγωγίων οδών για τη μεταφορά ηλεκτρονίων, δίνοντας στην GO τα γνωστά χαρακτηριστικά μόνωσης[36]. Σε έντονη αντίθεση, το αγωγίμο αντίστοιχο γραφένιο αποτελείται από ένα καλά καθορισμένο δίκτυο ατόμων άνθρακα sp^2 διατεταγμένα σε 2D πλέγμα. Στους πολικούς διαλύτες, ωστόσο, αυτές οι οργανικές λειτουργικές ομάδες είναι υπεύθυνες για ένα σταθεροποιητικό αποτέλεσμα ηλεκτροστατικής απώθησης που αποδίδει σταθερά, υδρόφιλα κολλοειδή διαλύματα (Εικόνα 27). Το GO λόγω των ομάδων οξυγόνου μπορεί εύκολα να διασπαρθεί σε οργανικούς διαλύτες και νερό.



Εικόνα 27 Παρασκευασμένου GO διασκορπισμένου σε νερό και 13 οργανικών διαλυτών μέσω υπερήχων. Στο πάνω μέρος είναι αμέσως μετά τους υπερήχους ενώ το κάτω είναι μετά από τρεις βδομάδες .

Η δομή του GO έχει επίσης εξελιχθεί πολύ με την πάροδο του χρόνου. Η μεταβλητότητα δείγματος προς δείγμα και η άμορφη δομή του είναι αυτά που καθιστούν δύσκολη την απάντηση στην πρόβλεψη ενός δομικού τύπου για το GO. Η πρώτη δομή του GO προτάθηκε από τους Hoffman &

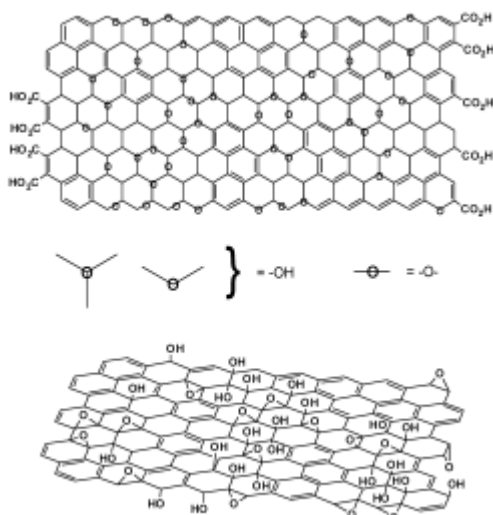
Holst (1939) (Εικόνα 28). Σε αυτή την δομή, θεωρήθηκε ότι μόνο εποξειδικές ομάδες συνδέθηκαν ομοιοπολικά με τους άνθρακες σε ένα ομογενές, sp^2 γραφικό βασικό επίπεδο και τον μοριακό τύπο προσδιορίστηκε ως $C_2O[37]$.



Εικόνα 28 Περίληψη πολλών παλαιότερων δομικών μοντέλων GO [37]

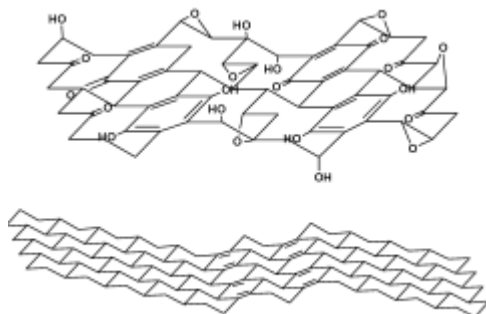
Το 1946, ο Ruess επινόησε το πρώτο μοντέλο που παρουσίασε το GO ως υβριδικό δίκτυο sp^2/sp^3 , και όχι απλώς ένα δίκτυο sp^2 παρόμοιο με τον γραφίτη (Εικόνα 28). Σε αυτή την δομή τα υδρογόνα, οι ομάδες υδροξυλίου συνδέθηκαν ομοιοπολικά με το γραφενικό επίπεδο εκτός από τα εποξείδια. Ωστόσο, η λανθασμένη αντίληψη στο μοντέλο Ruess ήταν ότι θεώρησε ότι είχε δομή πλέγματος με επαναλαμβανόμενη μονάδα, οδήγησε πολλές άλλες δομές να βασιστούν σε αυτήν την ιδέα, αν και με μικρές παραλλαγές (όπως Scholz-Boehm, Nakajima-Matsuo).

Τα πιο επικρατέστερα μοντέλα είναι των Lerf και Klinowks και του Szabó (Εικόνα 29). Σε ό,τι αφορά το μοντέλο που πρότειναν οι Lerf και Klinowks, απέρριψαν τις παλαιότερες θεωρίες και υποστήριξαν ότι στο κυρίως επίπεδο και στα άκρα του γραφενικού φύλλου υπάρχουν υδροξυλ, εποξυ- και καρβοξυλομάδες, όπως και άλλες ατέλειες. Επιπλέον, πρότειναν και μια παραλλαγή του συγκεκριμένου μοντέλου με τις εποξυ-ομάδες και τις υδροξυλομάδες να βρίσκονται κατά μήκος του κάθε φύλλου και τις καρβοξυλομάδες να βρίσκονται στις άκρες του.



Εικόνα 29 Παραλλαγές του μοντέλου Lerf-Klinowski που υποδηλώνουν ασάφεια σχετικά με την παρουσία ή απουσία καρβοξυλικών οξέων στο βασικό επίπεδο των γραφικών αιμοπεταλίων του GO[37].

Το μοντέλο Szabó–Dékány (Εικόνα 30) υποστηρίζει ότι το GO διαθέτει μία περιοδική δομή, η οποία αποτελείται από αρωματικές και μη-αρωματικές λωρίδες (κυκλοεξάνια). Οι λειτουργικές ομάδες οξυγόνου που υπάρχουν στις μη αρωματικές λωρίδες (ή αλλιώς βασικά επίπεδα) είναι υδροξυλ- και εποξυ- ομάδες, ενώ στις περιοχές όπου ο δεσμός C–C διασπάται, υφίσταται ο σχηματισμός κετονών Szabó–Dékány.



Εικόνα 30 Δομή του GO που προτάθηκε από τον Dekany και τους συναδέλφους του.

1.3.2 Σύνθεση Οξειδίου του Γραφενίου

Η οξειδωτική αποφλοίωση γραφίτη θεωρείται η πιο ελπιδοφόρα διαδικασία για την Παρασκευή οξειδίου γραφίτη και του παραγώγου του, GO, από κοινή πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται για την παραγωγή υλικών γραφενίου μεγάλης κλίμακας. Σε αυτήν την προσέγγιση, οι ομάδες οξυγόνου εισάγονται κατά τη διάρκεια της οξείδωσης, όπου εξαπλώνονται σε όλη τη δομή του άνθρακα για να ξεπεράσουν τις δυνάμεις των φύλλων van der Waals. Οι λειτουργικές ομάδες οξυγόνου αυξάνουν την απόσταση μεταξύ των στρωμάτων μεταξύ των φύλλων γραφίτη. Ως μη στοιχειομετρικό υλικό, η

χημική σύνθεση και δομή του οξειδίου του γραφίτη ελέγχεται κυρίως με την επιλεκτική χρήση οξειδωτικών μέσων και του προδρόμου γραφίτη, τη ρύθμιση συνθηκών αντίδρασης και την επιλεγμένη διαδικασία σύνθεσης. Εάν η οξείδωση του γραφίτη ακολουθείται από υπερήχηση σε κατάλληλους διαλύτες (π.χ. αιθανόλη ή νερό), το οξύδιο του γραφίτη μπορεί να μετατραπεί σε καλά διεσπαρμένο GO ενός, δύο και λίγων στρωμάτων .

Σύνθεση οξειδίου του γραφενίου

Μέχρι στιγμής, έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι για την οξείδωση του γραφίτη σε GO. Οι διαδικασίες Brodie, Staudenmaier, Hofmann, Hummers και Tour αποτελούν καθιερωμένα πρωτόκολλα οξείδωσης του γραφίτη για την παραγωγή GO. Αυτές οι μέθοδοι έχουν τροποποιηθεί και βελτιωθεί περαιτέρω για να ακολουθήσουν μια φιλική προς το περιβάλλον και απλή διαδρομή. Αυτές οι μέθοδοι περιλαμβάνουν τη χημική αντίδραση μεταξύ ενός κοινού ισχυρού οξέος με γραφίτη, ακολουθούμενη από την προσθήκη ενός οξειδωτικού μέσου για την οξείδωση των ατόμων άνθρακα τόσο στο επίπεδο των φύλλων γραφίτη, όσο και στην περίμετρο των φύλλων. Αυτό, με τη σειρά του, βοηθά στη διάσπαση και επέκταση των γραφικών στρωμάτων.[38]

Μέθοδος Brodie

Η πρώτη μέθοδος οξείδωσης γραφίτη προτάθηκε από τον Benjamin Brodie το 1859. Περιλαμβάνει τη σύνθεση πολλαπλών στρωμάτων GO μέσω της οξείδωσης του γραφίτη χρησιμοποιώντας χλωρικό κάλιο (KClO_3), η οποία εν συνεχεία ακολουθείται από αντίδραση με ατμίζον νιτρικό οξύ (HNO_3) στους 60 °C για λίγες ημέρες. Το τελικό προϊόν λαμβάνεται μετά από πολλά στάδια οξείδωσης, καθαρισμού και ξήρανσης. Το προϊόν έδειξε τα όξινα χαρακτηριστικά που οδήγησαν Brodie για να επινοήσει το όνομα "γραφιτικό οξύ" για το σχηματισμένο υλικό. Ο μεγάλος χρόνος αντίδρασης και η εκπομπή τοξικών αερίων κατά τη διάρκεια της αντίδρασης είναι σημαντικά μειονεκτήματα αυτής της μεθόδου [38].

Μέθοδος Staudenmaier

Το 1898, ως βελτίωση της μεθόδου Brodie, ο L. Staudenmaier χρησιμοποίησε ένα επιπλέον οξύ (H_2SO_4) και με αργή προσθήκη του οξειδωτικού παράγοντα (KClO_3). Έτσι, επιτυγχάνεται η οξείδωση του γραφίτη σε ένα μόνο στάδιο, γεγονός που καθιστά τη μέθοδο Staudenmaier πιο επιτυχημένη από τη μέθοδο Brodie. Ωστόσο, η ποσότητα του παραγόμενου οξειδίου του γραφενίου είναι αρκετά μικρή. Λόγω της υψηλής οξύτητας του διαλύματος απαιτείται μικρότερη ποσότητα HNO_3 για την οξείδωση, αποφεύγεται, έτσι, η μαζική απελευθέρωση τοξικών αερίων (NO_2 και N_2O_4) με αποτέλεσμα η μέθοδος να θεωρείται σχετικά ασφαλέστερη. Σε αυτή τη μέθοδο, το λαμβανόμενο οξειδωμένο υλικό είχε παρόμοιες ιδιότητες με αυτές του προϊόντος Brodie [38].

Μέθοδος Hummers

Το 1958 οι χημικοί W. Hummers and R. Offeman παρουσίασαν τη δική τους εκδοχή για τη σύνθεση οξειδίου του γραφενίου, την οποία μέχρι και σήμερα ακολουθεί η σύγχρονη επιστημονική κοινότητα. Σε αυτήν την προσέγγιση, χρησιμοποίησαν ως οξειδωτικά μέσα υπερμαγγανικό κάλιο (KMnO_4) και νιτρικό νάτριο (NaNO_3) παρουσία πυκνού H_2SO_4 . Το KMnO_4 αντικατέστησε το KClO_3 με σκοπό να αποφευχθούν τυχόν εκρήξεις κατά τη διαδικασία της οξείδωσης, ενώ το NaNO_3 αντικατέστησε το ατμίζον HNO_3 προκειμένου να εξαλειφθεί η «ομίχλη» οξέων που παράγεται. Το GO που παράγεται με τη μέθοδο Hummers περιέχει θείο (~6%) και ακαθαρσίες αζώτου λόγω της προσρόφησης των H_2SO_4 και HNO_3 ή ομοιοπολικά συνδεδεμένων νιτρικών και θειικών ομάδων. Από άποψη ασφάλειας, χρόνου και ποιότητας, η Hummers έχει πλεονεκτήματα έναντι των άλλων προσεγγίσεων οξείδωσης.

Ωστόσο, η μέθοδος Hummers περιορίζει τις δυνατότητές της για εφαρμογές μεγάλης κλίμακας, επειδή παράγονται τοξικά αέρια και απαιτεί υψηλή θερμοκρασία αντίδρασης [38].

Μέθοδος Tour's/βελτιωμένη μέθοδος Hummers

Η βελτιωμένη μέθοδος Hummers, προτάθηκε το 2010 από τον Tour και τους συνεργάτες του για τη σύνθεση GO με υψηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο. Μικρή ποσότητα φωσφορικού οξέος χρησιμοποιήθηκε αντί για NaNO_3 για να εκτελέσει την οξείδωση του γραφίτη παρουσία μεγάλων ποσοτήτων KMnO_4 και H_2SO_4 . Το GO που παράγεται με τη μέθοδο του Tour έχει υψηλή απόδοση, υψηλό βαθμό οξείδωσης και μια πιο καλά οργανωμένη δομή με λιγότερα ελαττώματα σε σύγκριση με το GO που παράγεται με τις άλλες μεθόδους. Ο σχηματισμός μιας καλά οργανωμένης δομής αποδόθηκε στην ανάπτυξη πενταμελών κυκλικών φωσφορικών ομάδων μεταξύ δύο γειτονικών διόλων και φωσφορικού οξέος.

Σε σύγκριση με τη μέθοδο Hummers, η βελτιωμένη μέθοδος προσφέρει υψηλότερη συγκέντρωση υδρόφιλων ομάδων στο GO. Επιπλέον, η μέθοδος του Tour είναι ασφαλέστερη από άλλες μεθόδους οξείδωσης επειδή είναι δεν απελευθερώνει τοξικά αέρια και απαιτείται θέρμανση χαμηλής θερμοκρασίας ($50\text{ }^\circ\text{C}$). Η βελτιωμένη μέθοδος Hummers έχει περισσότερα πλεονεκτήματα επειδή χαρακτηρίζεται από χαμηλότερη τοξικότητα και πολλά άλλα πλεονεκτήματα που σχετίζονται με την ποιότητα του συνθετικού προϊόντος. Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου Tour εγγυώνται την επιτυχή χρήση της για παραγωγή μεγάλης κλίμακας GO[39 ,38].

1.4 Ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου (RGO)

Η αγωγή μορφή του GO ονομάζεται ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου (RGO) και αποτελεί προϊόν του GO με αναγωγή. Το GO είναι ηλεκτρικά μονωτικό υλικό λόγω των sp^2 δεσμικών τροχιακών και η ηλεκτρική αγωγιμότητα του μπορεί να ανακτηθεί με αναδόμηση του π δικτύου. Η διαδικασία της αναγωγής του GO πραγματοποιείται απομακρύνοντας ομάδες που φέρουν οξυγόνο ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{O}$) και αντικαθίστανται από υδρογόνα (H). Έτσι έχουμε την δημιουργία ενός μορίου που διατηρεί όλες τις εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες του γραφενίου ενώ παράλληλα έχει υψηλή αγωγιμότητα[40].

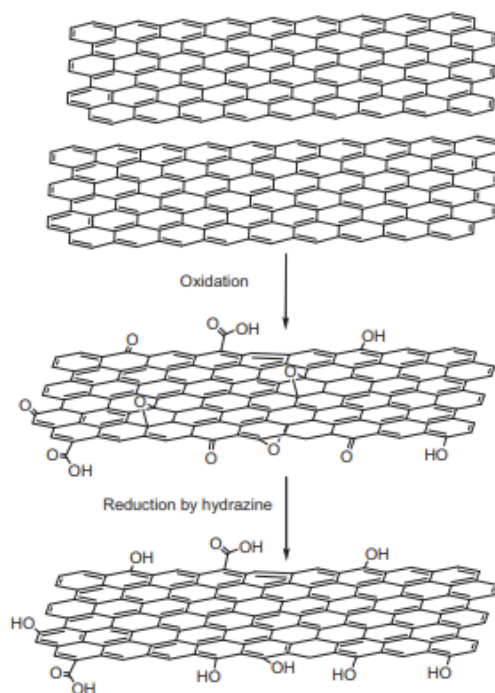
Η αναγωγή του GO σε RGO είναι απλώς η αφαίρεση τμημάτων οξυγόνου από το GO προκειμένου να αποκτήσετε ιδιότητες κοντά σε αυτές του γραφενίου. Η διαφορά μεταξύ του GO και του RGO είναι ο αριθμός των λειτουργικών ομάδων οξυγόνου που περιέχουν, επομένως η σημαντικότερη διαφορά τους έχει σχέση με την αγωγιμότητα. Το GO αποτελεί μονωτικό υλικό, ενώ το RGO είναι ηλεκτρικά αγωγίμο, ωστόσο ο βαθμός αγωγιμότητας εξαρτάται από το βαθμό αναγωγής. Το RGO που έχει αναχθεί σε μεγάλο βαθμό είναι υπεραγωγός, όπως ακριβώς το καθαρό γραφένιο. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν διαφορετικές μέθοδοι για τη μείωση του GO σε RGO.

Η αναγωγή του GO είναι μια εύκολη, γρήγορη, οικονομική και φιλική προς το περιβάλλον μέθοδος , παραγωγής υψηλής ποιότητας RGO. Η χημική αναγωγή του GO είναι μακράν η πιο εμφανής και ελκυστική τεχνική που χρησιμοποιείται για την παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων υλικών που μοιάζουν με γραφένιο. Η χημική αναγωγή των φύλλων του οξειδίου του γραφενίου έχει πραγματοποιηθεί με διάφορα αναγωγικά μέσα. Κάποιοι αναγωγικοί παράγοντες που έχουν χρησιμοποιηθεί είναι η υδραζίνη (N_2H_4), του Λιθιοαργιλιουδρίδιο (LiAlH_4), σκόνη σιδήρου/αργιλίου, υδροχλωρικό οξύ (HCl) με οξικό οξύ ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$), βοροϋδρίδιο του νατρίου (NaBH_4), υδροξείδιο

νατρίου/καλίου (NaOH/KOH), εξυλαμίνη ($C_6H_{15}N$), υδροχλωρική υδροξυλαμίνη ($NH_2OH \cdot HCl$), αμμωνία (NH_3), ουρία (CH_4N_2O), θείο ενώσεις ($NaHSO_3$, Na_2SO_3 , $Na_2S_2O_4$, $Na_2S_2O_3$, $Na_2S \cdot 9H_2O$, $SOCl_2$, και SO_2), οξέα (HI , HBr και HCl), πολυ(νορεπινεφρίνη), θειουρία, $Na-NH_3$ και N-μεθυλ-2-πυρρολιδινόνη (NMP)[21].

Η ένυδρη υδραζίνη (Εικόνα 31), σε αντίθεση με τα άλλα ισχυρά αναγωγικά, δεν αντιδρά με το νερό και είναι η καλύτερη για την παραγωγή πολύ λεπτών και υψηλής ποιότητας φύλλων γραφενίου. Το οξείδιο του γραφενίου που έχει υποστεί αναγωγή είναι λιγότερο υδρόφιλο, λόγω της απομάκρυνσης των ατόμων οξυγόνου και έτσι κατακρημνίζεται. Οι καρβοξυλικές ομάδες δεν ανάγονται με την υδραζίνη και έτσι παραμένουν άθικτες μετά τη αναγωγή των υδροξυλίων[37].

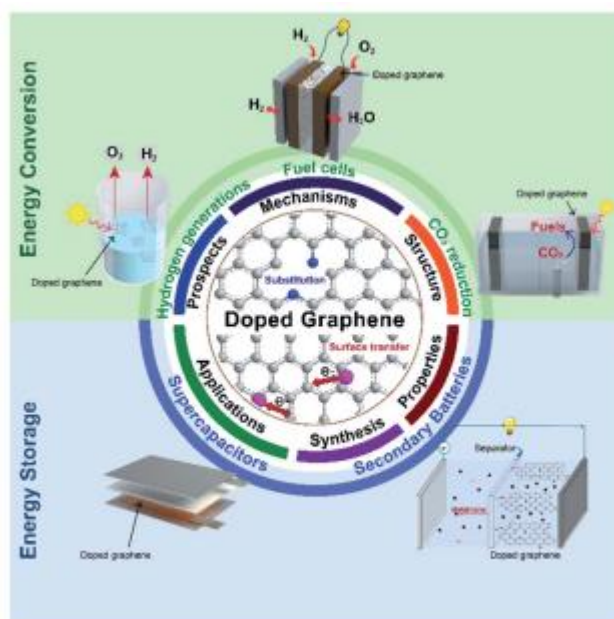
Τα υδροαλογονικά οξέα, όπως υδροϊώδιο (HI), χρησιμοποιούνται συχνά στη συνθετική χημεία για ηλεκτρονιόφιλες προσθήκες και αντιδράσεις πυρηνόφιλης υποκατάστασης. Αυτές οι αντιδραστικές ικανότητες καθιστούν τα υδροαλογονικά οξέα εξαιρετικούς υποψήφιους για την απομάκρυνση των άφθονων λειτουργικών χαρακτηριστικών ομάδων υδροξυλίου και εποξειδίου που βρίσκονται στο οξείδιο του γραφενίου. Το HI είναι ένας αποτελεσματικός αναγωγικός παράγοντας του GO σε χαμηλές θερμοκρασίες και ο βαθμός αναγωγής που επιτυγχάνεται με HI είναι πολύ υψηλότερος σε σχέση με την υδραζίνη .



Εικόνα 31 Οξείδωση του γραφίτη σε οξείδιο του γραφενίου και αναγωγή σε ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου [30].

Η θερμική αναγωγή είναι μια άλλη προσέγγιση για την αναγωγή του οξειδίου του γραφίτη που χρησιμοποιεί τη θερμική επεξεργασία για την αφαίρεση των λειτουργικών ομάδων από την επιφάνεια του οξειδίου του γραφενίου. Παράλληλα λαμβάνει χώρα αποφλοιώση του οξειδίου του γραφίτη ως εξής: όταν ο ρυθμός αποσύνθεσης των εποξειδικών και υδροξυλικών-ομάδων υπερβεί το ρυθμό διάχυσης των ανεπτυγμένων αερίων δημιουργώντας έτσι πιέσεις που υπερβαίνουν τις δυνάμεις Van der Waals μεταξύ των φύλλων γραφενίου, διαχωρίζοντάς τα. .

1.5 Χημικός Εμπλουτισμός γραφενικών παραγώγων



Εικόνα 32 Σχήμα των μηχανισμών, δομών, ιδιοτήτων και σύνθεση εμπλουτισμένου γραφενίου για εφαρμογές μετατροπής και αποθήκευσης ενέργειας [41].

Το γραφένιο έχει αξιοσημείωτες ιδιότητες, όπως η εξαιρετική θερμική αγωγιμότητα, εξέχουσα μηχανική αντοχή, εκπληκτική χημική σταθερότητα, ευκαμψία, μικρό βάρος και μεγάλη επιφάνεια. Ο χημικός εμπλουτισμός του γραφενίου και των γραφενικών παραγώγων, τους προσδίδει διαφορετικά επιθυμητά χαρακτηριστικά. Η αδρανής φύση του γραφενίου μπορεί να αλλάξει με την προσθήκη ενός μικρού αριθμού ετεροατόμων αντικαθιστώντας άτομα άνθρακα στο πλέγμα, προσδίδοντας καταλυτική δραστηριότητα, ανθεκτική, γρήγορη και επιλεκτική αντίδραση, βελτιωμένες μαγνητικές ροπές και δραστηριότητα σε χημικές αντιδράσεις, καθώς είναι σταθερό σε φυσικές συνθήκες εξαιτίας του αποκεντρωμένου συστήματος π-ηλεκτρονίων που αντιστέκεται σε χημικές τροποποιήσεις. [42] Μερικές πρόσφατες εφαρμογές με εμπλουτισμένο γραφένιο σχετίζονται με την μετατροπή και αποθήκευση ενέργειας, όπως παραγωγή υδρογόνου, μείωση CO₂, μπαταρίες και υπερπυκνωτές (Εικόνα32)[43].

1.5.1 Μηχανισμός χημικού εμπλουτισμού

Το καθαρό γραφένιο είναι ένας αγωγός χωρίς κενά στο επίπεδο Fermi στο ακριβές σημείο Dirac της ζώνης ενεργειακής δομής (Εικόνα 33). Το επίπεδο Fermi μπορεί να μειωθεί ή αναχθεί μέσω χημικού εμπλουτισμού, σχηματίζοντας είτε γραφένιο τύπου p είτε τύπου n, και δημιουργώντας ένα ρυθμιζόμενο εύρος ζώνης μεταξύ ζώνης σθένους και ζώνης αγωγιμότητας. Η εισαγωγή ετεροατόμων στο πλέγμα άνθρακα αναδιαμορφώνουν τη δομή του γραφενίου επηρεάζοντας τις ηλεκτρικές, ηλεκτροχημικές, οπτικές και φωτο/ηλεκτροκαταλυτικές ιδιότητες του γραφενίου.

Ο χημικός εμπλουτισμός αναφέρεται σε ομοιοπολική ή μη ομοιοπολική ενσωμάτωση ετεροατόμων στο δίκτυο γραφενίου. Μπορεί να κατηγοριοποιηθεί σε: (i) εμπλουτισμό υποκατάστασης, καθώς και σε (ii) εμπλουτισμό επιφάνειας μεταφοράς (Εικόνα 33) [41].

Το γραφένιο μπορεί να μετατραπεί σε ημιαγωγό τύπου p ή τύπου n με βάση τις ενεργειακές θέσεις των μοριακών τροχιακών των ετεροατόμων σε σύγκριση με την ενέργεια Fermi του γραφενίου. Αν το

χαμηλότερο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) των ετεροατόμων είναι χαμηλότερα από την ενέργεια Fermi του γραφενίου, αυτά τα άτομα θα εξάγουν ηλεκτρόνια από την ενεργειακή δομή του γραφενίου μειώνοντας το επίπεδο Fermi του, κατά αυτόν τον τρόπο πραγματοποιείται ο σχηματισμός ημιαγωγού τύπου p. Αντίθετα εάν το επίπεδο Fermi του γραφενίου είναι χαμηλότερα από το υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) των ετεροατόμων, το γραφένιο λαμβάνει ηλεκτρόνια από τα ετεροάτομα, και συμπεριφέρεται ως ημιαγωγοί τύπου n. [41]

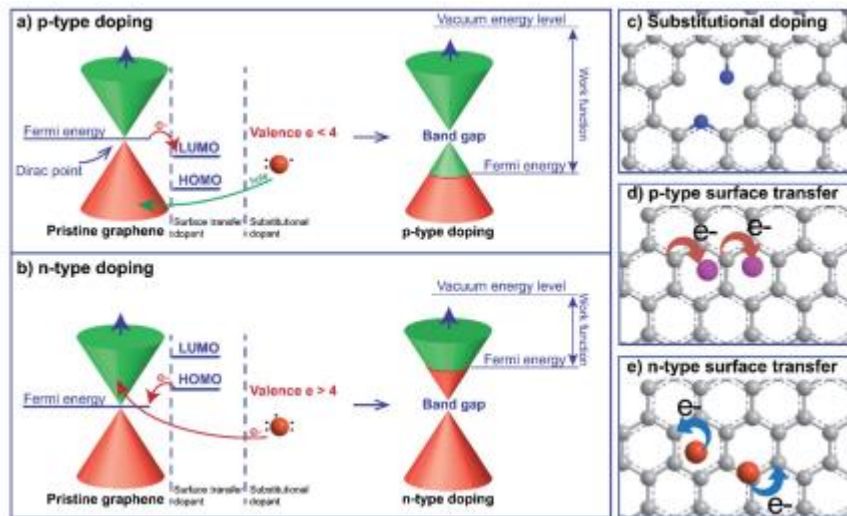
Εμπλουτισμός υποκατάστασης

Σε αυτόν τον εμπλουτισμό πραγματοποιείται υποκατάσταση των ατόμων άνθρακα με ετεροάτομα, τα οποία σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς μεταξύ του άνθρακα και των προσροφημένων ατόμων. Τα ετεροάτομα που μπορούν να συμμετέχουν σε αυτό του είδους εμπλουτισμό αποτελούν τα μεταλλοειδή και μη μέταλλα, όπως B, Si, N, P, S, F και Cl. Στον υποκατάστατο εμπλουτισμό, αντικαθιστούν άτομα άνθρακα από το επίπεδο, τις άκρες και στις θέσεις ελαττωμάτων του πλέγματος γραφενίου (Εικόνα 33). Ανάλογα με την ηλεκτροενεργότητά τους και τα ατομικά τους μεγέθη, μπορούν να δημιουργήσουν διαφορετικές συνδέσεις και μήκη σύνδεσης με τον άνθρακα. Η διαφορετική ηλεκτραρνητικότητα μπορεί να προκαλέσει πόλωση, επηρεάζοντας έτσι την ηλεκτρική και φωτοκαταλυτική ιδιότητα του εμπλουτισμένου γραφενίου.

Το βόριο (B), που έχει τα λιγότερα ηλεκτρόνια σθένους, προκαλεί πόλωση φορτίου στο δίκτυο άνθρακα και δημιουργεί οπές στη ζώνη σθένους, μεταφέροντας την ενέργεια Fermi, οδηγώντας σε τύπο p εμπλουτισμού. Τα περισσότερα μη μεταλλικά στοιχεία (όπως N και P) με περισσότερα ηλεκτρόνια σθένους από τον C θα χρησιμεύσουν ως δότες ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας του γραφενίου, ανεβάζοντας το επίπεδο Fermi προς τα πάνω, οδηγώντας σε εμπλουτισμό τύπου n. [41]. Ενδεικτική περίπτωση αποτελεί η αναγωγή του GO με αζωτούχα αναγωγικά μέσα όπως η αμμωνία ή η υδραζίνη, όπου τα άτομα N αντικαθιστούν τα άτομα O ή τα άτομα C που βρίσκονται σε περιοχές δομικών ατελειών και παρουσιάζουν υβριδισμό sp^3 . Με το n-doping πραγματοποιείται υποκατάσταση ατόμων άνθρακα ή οξυγόνου σε γραφενικά πλέγματα από άτομα αζώτου (N), που μπορεί να ονομαστεί και ως N-doping. Η αποτελεσματικότητα του εμπλουτισμού φαίνεται να εξαρτάται από τον αριθμό των οξυγονούχων ομάδων του οξειδωμένου γραφενίου [41].

Εμπλουτισμός επιφανειακής μεταφοράς

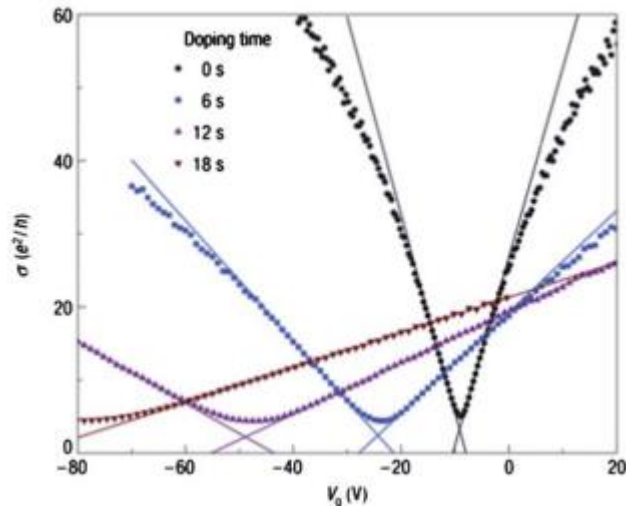
Τέτοιου είδους εμπλουτισμός βασίζεται στον διαχωρισμό φορτίων στις διεπαφές με την προσρόφηση των ουσιών στην επιφάνεια του γραφενίου. Τα ηλεκτρόνια μπορούν να δοθούν ή να εξαχθούν από τα άτομα άνθρακα, επομένως τα άτομα άνθρακα και τα άτομα εμπλουτισμού είναι μη ομοιοπολικά συνδεδεμένα. Τα περισσότερα μέταλλα, μέταλλο ενώσεις (π.χ. οξείδια μετάλλων και μεταλλικά σουλφίδια) και βαριά τα αλογόνα (Br και I) μπορούν να προσροφηθούν στο γραφένιο μέσω επιφανειακής μεταφοράς εμπλουτισμού με δεσμό υδρογόνου, ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση, p αλληλεπίδραση και van der Waals δυνάμεις. Με αυτού του τύπου εμπλουτισμό δεν διαταράσσεται η δομή και προκαλεί έτσι λιγότερα ελαττώματα σε σύγκριση με τα υποκατάστατα. Από την άλλη πλευρά, αυτοί οι μη ομοιοπολικοί δεσμοί είναι ακίνητοι διατηρούν υψηλή επιφάνειας και διαθέτουν εξαιρετική ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα [41]



Εικόνα 33 Απεικόνιση του ενεργειακού διαγράμματος (α) εμπλουτισμένο γραφενίο τύπου p β) εμπλουτισμένο γραφενίο τύπου n. Δομή εμπλουτισμένου-γραφενίου με: (γ) υποκατάστατο εμπλουτισμού. δ) εμπλουτισμός επιφανειακής μεταφοράς τύπου p · ε) εμπλουτισμός επιφανειακής μεταφοράς τύπου n.

Τα αλκαλικά μέταλλα, είναι ιδιαίτερα αντιδραστικά χημικά είδη, διαθέτουν μια αρκετά απλή ηλεκτρονική διαμόρφωση, και η προσρόφηση τους σε επιφάνεια γραφίτη έχει διερευνηθεί τα τελευταία χρόνια. Η προσρόφηση διαφόρων ειδών στις επιφάνειες του γραφενίου αλλάζει επίσης την ηλεκτρικές του ιδιότητες. Θεωρείται ότι η προσρόφηση του κάλιο (K) στα γραφενικά υλικά δημιουργεί αγωγιμότητα τύπου n δεδομένου ότι η πυκνότητα ηλεκτρονίων στα γραφενικά υλικά έχει αποδειχθεί ότι αυξάνεται με εμπλουτισμό K και οι ενώσεις γραφίτη καλίου-οξυγόνου μειώνουν την αντίστασή τους. Επιπλέον, το γραφενίο εμπλουτισμένο με κάλιο έδειξε υπεραγωγικές ιδιότητες, καθώς το κάλιο έχει σημαντικό ρόλο στην τροποποίηση των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων υλικών άνθρακα [44,45].

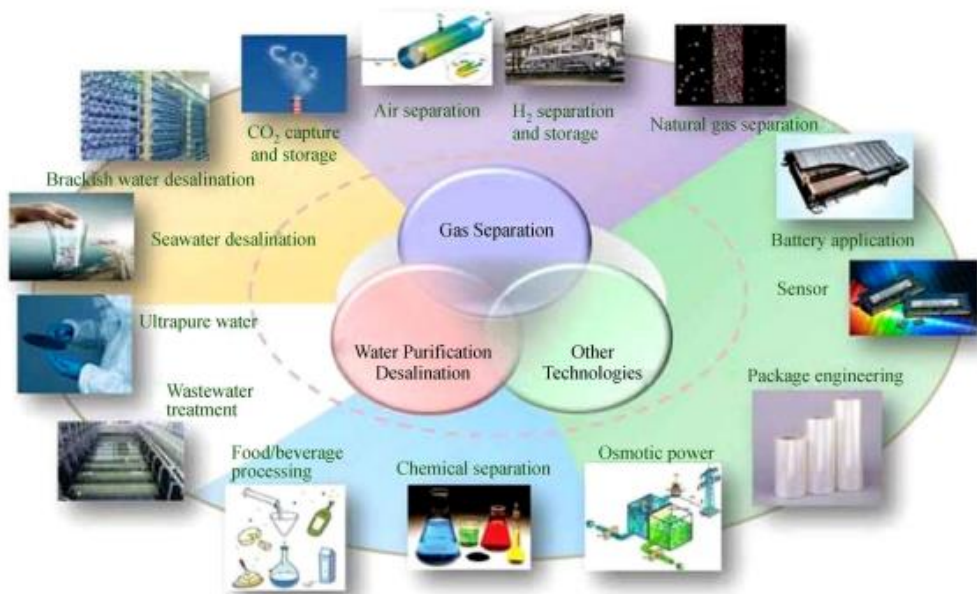
Καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση εμπλουτισμένου γραφενικού υλικού, μειώνεται η κινητικότητα του και αυξάνεται η ασυμμετρία του ηλεκτρονίου έναντι της οπής (Εικόνα 34). Η αγωγιμότητα της οπής καταστέλλεται και η αγωγιμότητα των ηλεκτρονίων διατηρείται στο γραφενικό υλικό όταν σε αυτό πραγματοποιείται εμπλουτισμός. Αυτές οι παρατηρήσεις οφείλονται πιθανότατα στην υψηλή ποιότητα των δειγμάτων, στις καλά ελεγχόμενες περιβαλλοντικές συνθήκες προσμείξεις και τον εμπλουτισμό υψηλής συγκέντρωσης [46].



Εικόνα 34 Οι καμπύλες αγωγιμότητας έναντι της τάσης πύλης (V_g) για το παρθένο δείγμα και τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις ντοπαρισμένου καλίου γραφένιο που λαμβάνεται στους 20 K σε υπερυψηλό κενό (UHV)

1.6 Εφαρμογές

Το γραφένιο γίνεται αντικείμενο τεράστιας έρευνας και εκτεταμένου ενδιαφέροντος τα τελευταία χρόνια, καθώς είναι το πιο διάσημο αλλότροπο άνθρακα 2D λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων του, όπως το μικρό του βάρος, η γρήγορη κινητικότητα ηλεκτρικών φορέων σε θερμοκρασία δωματίου, το ελαστικό όριο του 1 TPa και το μέτρο του Young των 0,5 TPa. Το γραφένιο αναμένεται να ενισχύσει τη λειτουργικότητα διαφόρων εφαρμογών, έχει εφαρμογές σε διάφορους τομείς, όπως ηλεκτρονικές και ηλεκτρικές διατάξεις, σε μεμβράνες καθαρισμού νερού, σε αισθητήρες, σε εφαρμογές καθαρής ενέργειας και στον βιοϊατρικό τομέα, ηλιακές κυψέλες, κυψέλες καυσίμου, μπαταρίες ιόντων λιθίου και άλλες πηγές ενέργειας. (Εικόνα 35). Ακολουθούν μερικά βασικά παραδείγματα εφαρμογών με βάση γραφένιο [49].



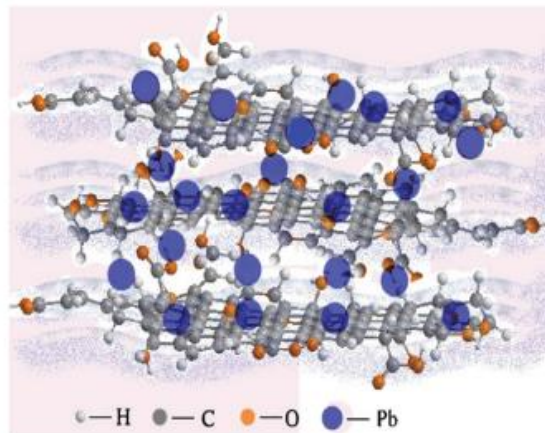
Εικόνα 35 Εφαρμογές υλικών με βάση το γραφένιο

➤ Αφαλάτωση και απορρύπανση νερού

Τα υλικά με βάση το γραφένιο έχουν χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία νερού, την αφαλάτωση και την απορρύπανσή του. Μεμβράνες που αποτελούνται από νανοπορώδες γραφένιο, GO και CNTs έχουν αναπτυχθεί για να χρησιμοποιηθούν στην αφαλάτωση νερού. Η αφαλάτωση μέσω μεμβρανών είναι η διαδικασία απομάκρυνσης αλάτων από το θαλασσινό νερό μέσω φίλτρων που παγιδεύουν τα άλατα ενώ αφήνουν το γλυκό νερό να περάσει και είναι ενεργειακά πιο αποδοτική από τη συμβατική μέθοδο αφαλάτωσης που περιλαμβάνει εξάτμιση νερού. Οι Cohen-Tanugi et al ερεύνησαν την αφαλάτωση του νερού με νανοπόρους μονής στρώσης γραφένιου με μεταβλητό μέγεθος πόρων και λειτουργικές ομάδες. Οι νανοπόροι που είχαν τερματικό υδρογόνο παρουσίασαν καλύτερη επιλεκτικότητα νερού και οι πόροι γραφένιου που λειτουργούσαν με υδροξύλιο είχαν διπλή ροή νερού που διαπιστώνει τον υδρόφιλο χαρακτήρα και την ικανότητά τους να υποκαθιστούν μόρια νερού στην επιφάνεια των ιόντων. Μελέτες που πραγματοποιήθηκαν απέδειξαν τη δυνατότητα αξιοποίησης λειτουργικών φύλλων γραφένιου ως μεμβράνη αφαλάτωσης υψηλής διαπερατότητας [48,49].

Τα μεταλλικά ιόντα είναι τοξικοί ρύποι που εισέρχονται σε υδάτινα περιβάλλοντα και πόσιμο νερό μέσω εξορυκτικών και βιομηχανικών δραστηριοτήτων ή διάβρωσης σωληνώσεων και άλλων υδραυλικών υλικών. Προσροφητές και καταλύτες με τη μεσολάβηση του γραφένιου, έχουν επικρατήσει ως η πιο θεμελιώδης προσέγγιση για τη διαδικασία απολύμανσης του νερού. Τα υλικά με βάση το γραφένιο εμφανίζουν υψηλή απόδοση απομάκρυνσης διαφόρων οργανικών και ανόργανων ρύπων από το υδατικό διάλυμα. Η προσρόφηση ανόργανων ρύπων, όπως βαρέα μέταλλα, στα γραφενικά υλικά είναι πολύ περίπλοκη και φαίνεται να αποδίδεται στην φυσική προσρόφηση, ηλεκτροστατική έλξη και χημική αλληλεπίδραση μεταξύ των ιόντων και των επιφανειακών λειτουργικών ομάδων των γραφενικών υλικών. Σύνθετα υλικά με βάση το γραφένιο έχουν αποδειχθεί ότι διαθέτουν εξαιρετικά μεγάλη ικανότητα προσρόφησης για την απομάκρυνση διαφορετικών ανόργανων ρύπων. Για παράδειγμα, οξειδίο του γραφένιου λίγων στρωμάτων χρησιμοποιήθηκε για την απορρόφηση ιόντων μετάλλων από υδατικά διαλύματα. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων απόδειξαν ότι το οξειδίο του γραφένιου διαθέτει ικανότητα απορρόφησης των Pb (II), Cd (II), Co (II)

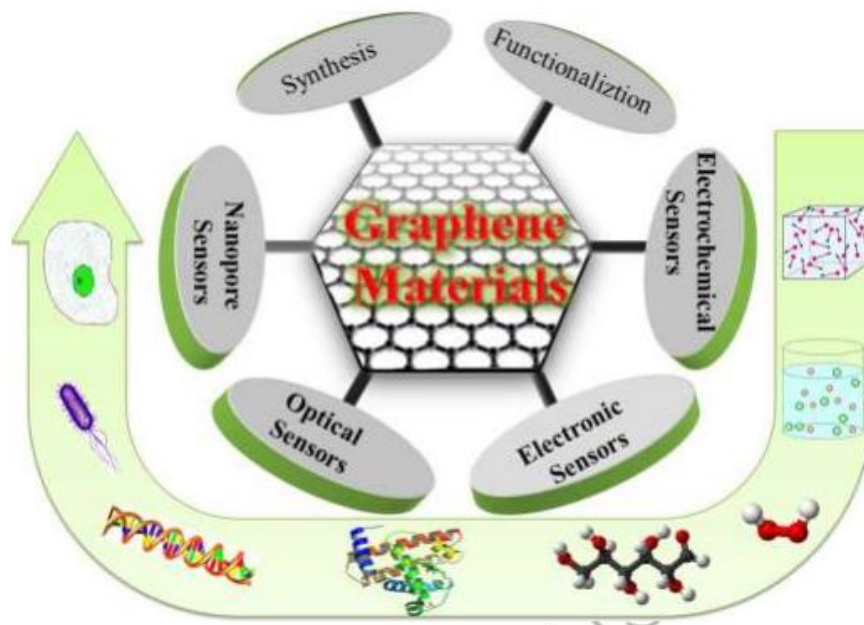
και U (VI). Η ισχυρή επιφανειακή σύνδεση, η οποία συνέβη μέσω της αλληλεπίδρασης οξέος-βάσης Lewis μεταξύ ιόντων μετάλλων και λειτουργικών ομάδων GO που περιέχουν οξυγόνο, οδήγησε στην εξαιρετικά υψηλή ικανότητα απορρόφησης βαρέων μετάλλων (Εικόνα 36). Για τη βελτίωση της απορροφητικής απόδοσης και την επίλυση του μειονεκτήματος του γραφενίου στη διαδικασία προσρόφησης χρησιμοποιήθηκαν διάφορα σύνθετα υλικά με βάση το γραφένιο, όπως γραφένιο/δ-MnO₂, GO/χιτοζάνη, και SiO₂/γραφένιο [50]



Εικόνα 36 Απεικόνιση σχηματισμού επιφανειακών συμπλεγμάτων ιόντων Pb (II) επάνω στις επιφάνειες του GO.

Αισθητήρες

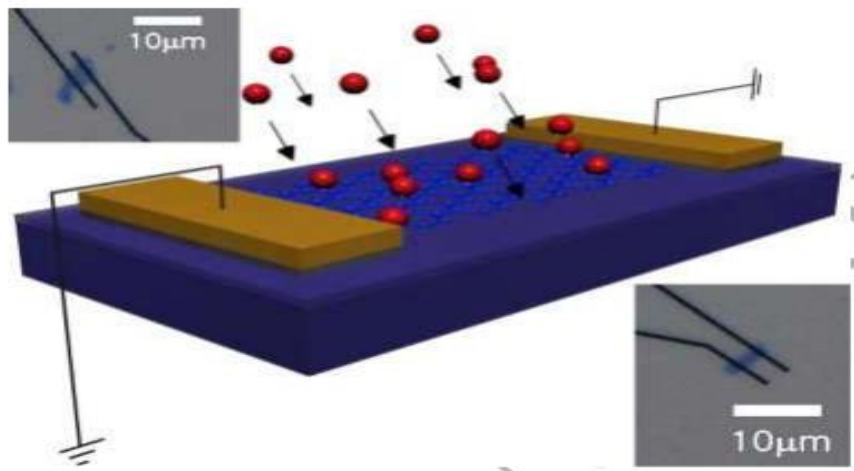
Οι αισθητήρες γραφενίου, συμπεριλαμβανομένου αισθητήρων αερίου και βιοαισθητήρων, βρίσκουν πολλές εφαρμογές στην παρακολούθηση του περιβάλλοντος και για τη δημόσια ασφάλεια (Εικόνα37).



Εικόνα 37 Επισκόπηση του ρόλου του γραφενίου και των παραγώγων του σε διαφορετικούς τύπους αισθητήρων

Η αρχή λειτουργίας των αισθητήρων με βάση το γραφένιο εξαρτάται από το διακύμανση της ηλεκτρικής αντίστασης του γραφενίου κατά την απορρόφηση του αερίου ή βιομόριου στην επιφάνεια

του. Αναλυτικότερα η μεταβολή στη συγκέντρωση φορέων φορτίου στην επιφάνεια του γραφενίου συμβαίνει λόγω της μεταφορά φορτίου μεταξύ του γραφενίου και των προσροφημένων μορίων του αερίου, τα οποία δρουν ως δότες ή δέκτες ηλεκτρονίων. Οι εξαιρετικές ιδιότητες του γραφενίου, όπως η ικανότητα να παρουσιάζει υψηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα με χαμηλό θόρυβο Johnson, καθώς και η μεγάλη επιφάνεια του, το καθιστούν εξαιρετικά αποδοτικό για την ανταπόκριση σε ένα ευρύ φάσμα αερίων και τη συγκέντρωσή τους με υψηλή ευαισθησία. Με τους νέους κανονισμούς είναι απαραίτητη η μείωση εκπομπών NO_x και NO_2 , για αυτό τον σκοπό πραγματοποιήθηκε ανάπτυξη αποδοτικών αισθητήρων αερίου με βάση το γραφένιο για την παρακολούθηση των εκπομπών NO_x και για την ανίχνευση του NO_2 (Εικόνα 38). Ο μηχανισμός ανίχνευσης του NO_2 οφείλεται στην αγωγιμότητα της οπής που γίνεται εξαγωγή ενός ηλεκτρονίου από το γραφένιο [49,51].



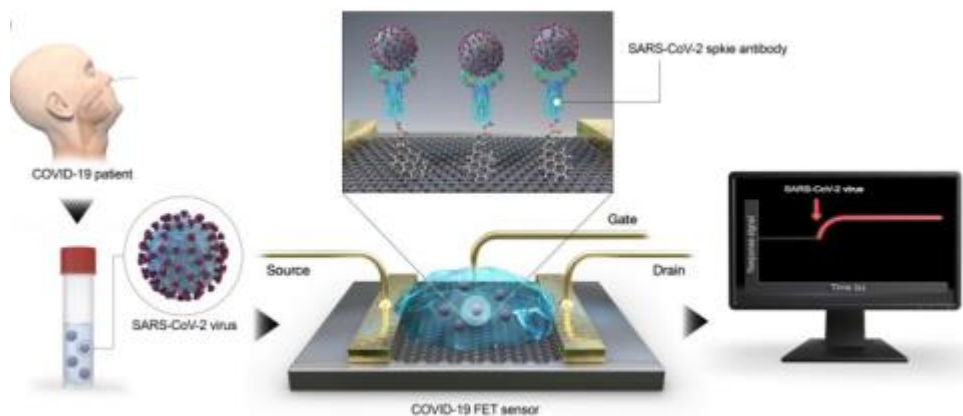
Εικόνα 38 Απεικόνιση του μηχανισμού ανίχνευσης μορίων αερίου NO_2 επάνω στην επιφάνεια του γραφενίου σε συνθήκες περιβάλλοντος.

Επίσης, το γραφένιο έχει χρησιμοποιηθεί στις εφαρμογές ηλεκτροχημικών βιοαισθητήρων που σχετίζονται με τους τομείς της ασφάλειας των τροφίμων και της κλινικής διάγνωσης. Οι ηλεκτροχημικοί βιοαισθητήρες που βασίζονται σε νανοϋλικά με βάση το γραφένιο μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως βιοαισθητήρες, γενοαισθητήρες και ανοσοαισθητήρες σε συνδυασμό με ένζυμα. Οι ιδιότητες του γραφενίου το καθιστούν εξαιρετικά ευαίσθητο στο περιβάλλον. Η ευαισθησία αυτή επεκτείνει την εφαρμογή των αισθητήρων για αναλύσεις της αλληλουχίας DNA.

➤ Βιοιατρική

Το γραφένιο διαθέτει σημαντικό ρόλο στα βιοϊατρικά πεδία καθώς και στον βιολογικό προσδιορισμό, καθώς συμβάλει στην ανίχνευση βιομορίων, βιοαπεικόνιση, χορήγηση φαρμάκων και φωτοθεραπεία. Ένας από τους βασικούς παράγοντες στην ανάπτυξη συστημάτων χορήγησης φαρμάκων (Drug Delivery Systames, DDSs) είναι η επιλογή ενός κατάλληλου φορέα φαρμακευτικού παράγοντα. Έχουν αναπτυχθεί συστήματα χορήγησης φαρμάκων με τη βοήθεια νανοϋλικών με βάση το γραφένιο και θεωρούνται μία από τις βέλτιστες επιλογές, οι οποίες μπορούν να σχεδιαστούν για να ενσωματώσουν πολλαπλές λειτουργίες σε ένα μόνο σύστημα. Ο Liu et al. παράγαν τη νανοκλίμακα GO (NGO) με βιοσυμβατή διακλαδισμένη πολυαιθυλενογλυκόλη (PEG) για να σχεδιάσουν έναν υδατοδιαλυτό φορέα για το SN38, ένα αδιάλυτο ανάλογο καμπτοθεκίνης (CPT) που λειτουργεί ως αντικαρκινικό φάρμακο[53].

Επιπλέον, χορήγηση μη υδατοδιαλυτών φαρμακευτικών ουσιών στον οργανισμό, η ταχύτερη ανάγνωση αλληλουχίας DNA και η παραγωγή πιο εξελιγμένων βιοαισθητήρων είναι μερικές από τις μελλοντικές εφαρμογές στις οποίες μπορεί το γραφένιο να φανεί ιδιαίτερα χρήσιμο. Η ελαστικότητα, η εξαιρετικά λεπτή δομή, η ανθεκτικότητα στα διαλύματα ηλεκτρολυτών που εντοπίζονται στον ανθρώπινο οργανισμό και φυσικά η αυξημένη ηλεκτρική αγωγιμότητα του δισδιάστατου υλικού του προσδίδουν βιοσυμβατότητα και σημαντικό πλεονέκτημα έναντι άλλων υλικών για την κατασκευή βιονικών συσκευών. Επιπροσθέτως, υπάρχουν μελέτες για την εφαρμογή νανοϋλικών γραφενίου για ανίχνευση, διάγνωση, απολύμανση και προστασία από τον COVID-19 και άλλους παθογόνους παράγοντες (Εικόνα 39). Τα νανοϋλικά με βάση το γραφένιο έχουν δείξει ήδη κάποια προηγούμενα αποτελέσματα σε βιοϊατρικές εφαρμογές. Ως εκ τούτου, με βάση το γραφένιο έχουν την δυνατότητα να προσαρμοστούν για την ανίχνευση, τη διάγνωση, την απολύμανση και την πρόληψη από αυτήν την ασθένεια. Γέλες (gel) ή λοσιόν με βάση το γραφένιο μπορούν να παρασκευαστούν ως παράγοντας απολύμανσης του COVID-19. Επιπλέον, μαντηλάκια με επίστρωση γραφενίου μπορούν να είναι τέλεια επιλογή για απολύμανση των επιφανειών του αντικειμένου. Το σπρέι νέφους για την απολύμανση του ανθρώπινου σώματος και τον καθαρισμό οποιασδήποτε επιφάνειας. Εκτός από τα παραπάνω θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως σπρέι μύτης ή στόματος για να παρεμποδίσει την πρωτεΐνη S του ιού SARS και του ιού COVID-19. Η ανάπτυξη φαρμάκων με βάση το γραφένιο όπου συζεύγνυται με αντιικά αποτελούν ένα αποτελεσματικό και πολλά υποσχόμενα μέσω για την πρόληψη της ασθένειας. [52]



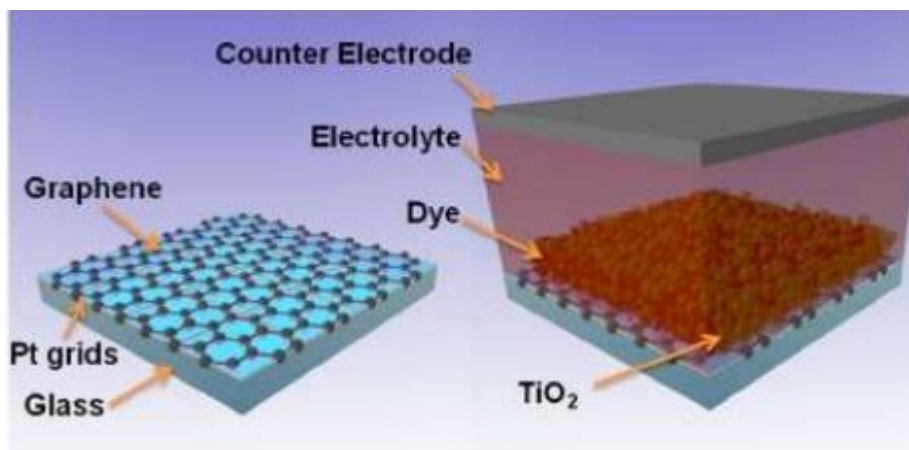
Εικόνα 39 Κατασκευή αισθητήρα FET με βάση γραφένιο για την ανίχνευση του Covid -19

➤ Τρανζίστορ Επίδρασης Πεδίου

Μία από τις πιο διερευνημένες εφαρμογές του γραφενίου είναι το Τρανζίστορ Επίδρασης Πεδίου (Field Effect Transistors, FET). Ο Novoselov το 2004 ήταν πρώτος που αναφέρθηκε σε FET με βάση το γραφένιο, όπου γραφένιο μονής στιβάδας και λίγων στρωμάτων (Few Layer Graphene, FLG) ελήφθησαν με μηχανική αποφλοίωση του πυρολυτικού γραφίτη (Highly Oriented Pyrolytic Graphite, HOPG). Τα FLG συμπεριφέρονται με μεταλλικά χαρακτηριστικά και παρουσιάζουν ισχυρό πολικό ηλεκτρικό αποτέλεσμα. Θεωρείται ευρέως ότι το γραφένιο έχει τη δυνατότητα να αντικαταστήσει τα FET με βάση το πυρίτιο (Si), λόγω της εξαιρετικά γρήγορης κινητικότητας ηλεκτρονίων. Ο χημικός εμπλουτισμός του γραφενίου, ο συντονισμός ηλεκτροστατικού πεδίου και ο σχηματισμός γραφενικών νανοκορδέλων (graphene nanoribbons) αποτελούν υποσχόμενους τρόπους για την αύξηση του ενεργειακού χάσματος όπου είναι πολύ θετικό για την λειτουργία ενός FET.

➤ Διαπερατά ηλεκτρόδια

Τα διαπερατά ή διαφανή ηλεκτρόδια (Transparent Electrodes, TE) είναι υμένα, τα οποία παρουσιάζουν υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, υψηλή οπτική διαφάνεια και βρίσκουν εφαρμογή σε οπτικές και οπτοηλεκτρονικές διατάξεις (Εικόνα 40).



Εικόνα 40 Διαφανή ηλεκτρόδια με βάση το γραφένιο σε φωτοβολταϊκά ηλιακά κελιά (DSSC).

Οι μεμβράνες γραφενίου μονών ή πολλών στρωμάτων διαθέτουν υψηλή αγωγιμότητα, οπτική διαπερατότητα, καλή ευκαμψία και μηχανική αντοχή, ομοιόμορφες επιφάνειες και εξαιρετική θερμική και χημική σταθερότητα. Το γραφένιο καθίσταται εξαιρετικός υποψήφιος στην αντικατάσταση του ακριβού και εύθραυστου Οξειδίου του ίνδου και του κασσιτέρου (Indium Tin Oxide, ITO) ή οξειδίου του κασσιτέρου με φθόριο (fluorine-doped tin oxide, FTO). Διαφανή ηλεκτρόδια με βάση το γραφένιο έχουν χρησιμοποιηθεί ως ηλεκτρόδια καθόδου και ανόδου σε αλογονοδιακές ηλιακές κυψέλες περοβσκίτη (Halide Perovskite Solar Cells, HPSC). Επιπλέον έχουν διερευνηθεί σε διαφορετικές εφαρμογές όπως υπερπυκνωτές, ηλεκτροχρωμικές διατάξεις, ηλεκτροχημικοί ή ηλεκτροχημειοφωταύγειοι αισθητήρες.[47,49,51]

➤ Μπαταρίες

Γενικά, οι μπαταρίες είναι διατάξεις ηλεκτροχημικής αποθήκευσης ενέργειας. Κατασκευάζονται από ηλεκτρόδιο ανόδου, ηλεκτρόδιο καθόδου και ηλεκτρολύτη και βασίζονται στις αμφίδρομες αντιδράσεις των ιόντων λιθίου. Το υλικό της καθόδου και της ανόδου και οι φυσικές και χημικές τους ιδιότητες είναι υπεύθυνοι για την απόδοση των μπαταριών ιόντων λιθίου.

Μέχρι προσφάτως, οι δευτερεύουσες μπαταρίες είναι μπαταρίες ιόντων λιθίου και νατρίου, η εφαρμογή των οποίων κυμαίνεται από ηλεκτρονικά είδη ευρείας κατανάλωσης έως ηλεκτρικά οχήματα. Τα τελευταία χρόνια, μεταξύ όλων των υλικών που έχουν χρησιμοποιηθεί ως υλικά ηλεκτροδίων για μπαταρίες, είναι ηλεκτρόδια γραφενίου. Τα χημικά τροποποιημένα παράγωγα γραφενίου χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρόδια για να επιτευχθεί υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα και μεγαλύτερη σταθερότητα κύκλου-ζωής μπαταριών [55,56].

➤ Υπερπυκνωτής

Οι υπερπυκνωτές (Supercapacitors) έχουν μεγάλες δυνατότητες σε εφαρμογές αποθήκευσης ενέργειας λόγω του σταθερού κύκλου ζωής τους, της εξαιρετικά γρήγορης ταχύτητας φόρτισης και

της αξιοσημείωτης ειδικής χωρητικότητας. Ο εμπλουτισμός του γραφενίου με ετεροάτομα θα μπορούσαν να ενισχύσουν την ηλεκτρικές και ηλεκτροχημικές ιδιότητες καθώς και την διαβρεξιμότητα της επιφάνειας με αποτέλεσμα την βελτιωμένη απόδοση. Έχει κατασκευαστεί πορώδες γραφένιο (N-RGO) με υψηλή πυκνότητα ελαττωμάτων που προσφέρει εξαιρετική χωρητικότητα. Ο Yeom ανέφερε ότι ένα εμπλουτισμένο με Βόριο γραφένιο διαθέτει εξαιρετική χωρητικότητα 448 F g^{-1} , όπως και υψηλή σταθερότητα της χωρητικότητας χωρίς υποβάθμιση της, η οποία είναι τριπλάσια σε σύγκριση με τη χωρητικότητα του μη χρησιμοποιηθέντος δείγματος [41].

Με βάση τον μηχανισμό αποθήκευσης ενέργειας, ένας υπερπυκνωτής μπορεί να ταξινομηθεί σε δύο κατηγορίες:

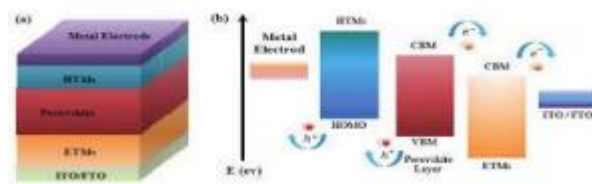
1. Ηλεκτρική χωρητικότητα διπλού στρώματος (η ενέργεια μπορεί να αποθηκευτεί με διαχωρισμό φορτίου σε ηλεκτρικό διπλό στρώμα που είναι γνωστό ως διπλό στρώμα Helmholtz)
2. Ψευδοχωρητικότητα (η ενέργεια μπορεί να παραχθεί με αντιδράσεις αναγωγής οξειδωσης που είναι γνωστή ως φαραδαϊκή οξειδοαναγωγική αντίδραση)

Τα υλικά με βάση το γραφένιο χρησιμοποιούνται εκτεταμένα σε υπερπυκνωτές ως υλικό ηλεκτροδίων λόγω της καλής τους σταθερότητας και χαμηλού κόστους. Οι ιδιότητες των γραφενικών υλικών για την χρήση σε υπερπυκνωτών που το καθιστούν ένα από τα πιο ελκυστικά συστήματα αποθήκευσης ενέργειας είναι το μικρό μέγεθος, η μεγάλη διάρκεια ζωής, η αξιοσημείωτη πυκνότητα ισχύος. Μπορεί να επιτευχθεί υψηλότερη απόδοση σε περίπτωση υβριδικού πυκνωτή όπου θα επιτευχθεί συνεργατική επίδραση από δύο ή περισσότερων τύπων πυκνωτών. Για να βελτιωθούν περαιτέρω οι ιδιότητες του υλικού με βάση το γραφένιο χρησιμοποιούνται διαφορετικά υλικά όπως μέταλλα και οξείδια μετάλλων [55,56].

➤ Φωτοβολταϊκά:

Έχουν αναφερθεί πολλές μελέτες για εφαρμογές φωτοβολταϊκών με βάση το γραφένιο, καθώς χρησιμοποιούνται ως διαφανή ηλεκτρόδια, ηλεκτρονικοί αποδέκτες και απορροφητές φωτός. Τα διαφανή αγώγιμα ηλεκτρόδια με βάση το γραφένιο είναι πιο οικονομικά, εύκολα επεξεργάσιμα και πιο σταθερά. Ωστόσο, η ηλεκτρική αντίσταση του φύλλου γραφενίου είναι υψηλότερη από εκείνη των παραδοσιακών αγώγιμων ηλεκτροδίων που είναι κατασκευασμένα από μέταλλα όπως ο χαλκός, το ασήμι και ο χρυσός. Επομένως, έχουν γίνει προσπάθειες για να συνδυαστούν τα θετικά χαρακτηριστικά κάθε ομάδας και να δημιουργηθούν υβριδικά ηλεκτρόδια με γραφένιο. Επιπλέον, υλικά με βάση το γραφένιο (γραφένιο με TiO_2) που έχουν χρησιμοποιηθεί ως δέκτης ηλεκτρονίων σε φωτοβολταϊκές διατάξεις περιλαμβάνουν.

Το γραφένιο έχει επίσης χρησιμοποιηθεί σε ηλιακά κελιά βασισμένα σε περοβσκίτη (Perovskite Solar Cells, PSCs) ως διαφανές ηλεκτρόδιο, ως στρώμα μεταφοράς ηλεκτρονίων και στρώμα μεταφοράς οπών. Παρόλο που τα PSCs παρουσιάζουν υψηλότερες αποδόσεις μετατροπής ισχύος από άλλα φωτοβολταϊκά τρίτης γενιάς παρουσιάζουν πολύ κακή ανοχή στο οξυγόνο, την υγρασία και τις υψηλές θερμοκρασίες. Είναι εξαιρετικά σημαντικό να αυξηθεί η σταθερότητα των PSCs προκειμένου να αξιοποιηθεί η αποτελεσματικότητά τους. Ένας κρίσιμος παράγοντας σε αυτόν τον στόχο είναι η σταθερότητα του στρώματος μεταφοράς οπών (Hole Transport layer, HTL), το οποίο λειτουργεί ως προστατευτικό της υπόλοιπης ηλιακής διάταξης και η ανάπτυξη μη υδροσκοπικών υλικών HTL είναι επιτακτική για τη συνολική σταθερότητα του PSC[47,54,29].



Εικόνα 41 α) Σχηματική απεικόνιση της δομής του περοβσκίτη, β) Διάγραμμα ενεργειακής ζώνης του PSC

1.7 Περοβσκίτες και Φωτοβολταϊκά Κελιά Περοβσκιτών

Με την υπερθέρμανση του πλανήτη και τις επιπτώσεις της κλιματικής αλλαγής να παρατηρούνται σήμερα σε όλο τον κόσμο και την αυξανόμενη παγκόσμια ενεργειακή κατανάλωση ενεργειακών πόρων που βασίζονται σε ορυκτά καύσιμα, η χρήση καθαρών και ανανεώσιμων πηγών ενέργειας καθίσταται επιτακτική ανάγκη για την ανάπτυξη της ανθρώπινης κοινωνίας. Η ηλιακή ενέργεια είναι ο πιο άφθονος ενεργειακός πόρος, γεγονός το οποίο καθιστά τα ηλιακά κύτταρα όλων των τύπων εξαιρετικά ενδιαφέροντα.

Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας αποτελούν μια πολύ σημαντική πηγή παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, μπορεί να χρησιμοποιηθεί η ηλιακή ενέργεια, αιολική ενέργεια, παλιρροιακή ενέργεια κ.λπ. Η ηλιακή φωτοβολταϊκή ενέργεια χρησιμοποιείται σε ένα ευρύ φάσμα ως πηγή ηλεκτρικής ενέργειας. Τα Φωτοβολταϊκά Κελιά Περοβσκιτών θεωρούνται ως μια πολλά υποσχόμενη ανανεώσιμη εναλλακτική λύση στα συμβατικά ορυκτά καύσιμα λόγω των αξιόπιστων και ασφαλών χαρακτηριστικών του. Τα ηλιακά κελιά μπορούν να μετατρέψουν άμεσα την ηλιακή ενέργεια σε ηλεκτρική ενέργεια. Ωστόσο τα ηλιακά κελιά Περοβσκίτη (PSC) έχουν σημειώσει σημαντική επιτυχία μέσα σε λίγα μόλις χρόνια. Αυτό το επίτευγμα βασίζεται σε τροποποιήσεις της σύνθεσης και μηχανική μορφολογία του υλικού περοβσκίτη [57,58].

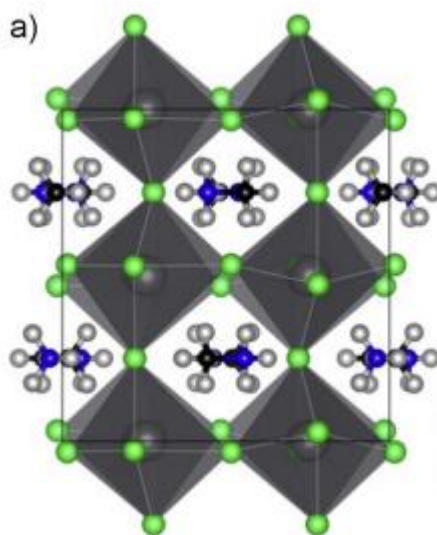
1.7.1 Ηλιακά κελιά Περοβσκίτη

Τα φωτοβολταϊκά με βάση τους περοβσκίτες (Perovskite Solar Cells, PSCs) χρησιμοποιούν τις χημικές αυτές ενώσεις ως κυρίως ως ενεργά στρώματα απορρόφησης λόγω των κατάλληλων ιδιοτήτων τους, όπως ο υψηλός συντελεστής απόσβεσης, η υψηλή κινητικότητα φορτίου και το μεγάλο μήκος διάχυσης φορέων φορτίου. Τα PSCs έγιναν πρόσφατα τα πιο υποσχόμενα φωτοβολταϊκά ηλιακών κυψελών νέας γενιάς, με εντυπωσιακή αύξηση της απόδοσης από 3,8% σε 25,2% [57]. Παρόλα αυτά, τα PSCs αντιμετωπίζουν δυο σημαντικά προβλήματα, απώλεια φόρτισης και αλλοίωση της διάταξης με το χρόνο. Αυτά τα προβλήματα μπορούν να περιοριστούν με την χρήση υλικών με βάση το γραφένιο, καθώς επιδεικνύουν τεράστιες δυνατότητες χάρη στην εξαιρετική οπτική τους διαφάνεια, εξαιρετική κινητικότητα φορέων, αξιοσημείωτη ηλεκτρική αγωγιμότητα και ανώτερη φυσικοχημική σταθερότητα. Ελαττώματα στο εσωτερικό του υμενίου περοβσκίτη αλλά και στις διεπαφές μεταξύ περοβσκίτη και των εκατέρωθεν στρωμάτων μπορούν να ρυθμιστούν από το γραφένιο, συμβάλλοντας στην αποτελεσματικότερη εξαγωγή φορτίου. Το προστατευτικό στρώμα γραφενίου μπορεί να ενισχύσει τη σταθερότητα στην υγρασία και στη θερμότητα των επίπεδων PSC, επεκτείνοντας έτσι τη διάρκεια ζωής των διατάξεων [57].

1.7.2 Δομή Περοβσκιτών

Οι περοβσκίτες αποτελούν χημικές ενώσεις που πήραν το όνομα τους από τον Ρώσο ορυκτολόγο Lev Perovski. Ο γενικός όρος περοβσκίτη αποτελεί μια δομή με μοριακό τύπο ABX_3 . Οι αλογονιδιακοί περοβσκίτες υιοθετούν έναν χημικό τύπο ABX_3 , όπου το A είναι συνήθως ένα μονοσθενές κατιόν (π.χ., Cs^+ , Rb^+ , μεθυλαμμώνιο ($CH_3NH_3^+$ ή MA^+), φορμαμίδιο $HC(NH_2)_2^+$ ή FA^+) κ.ά., το B είναι ένα δισθενές μεταλλικό κατιόν (π.χ., Pb^{2+} , Sn^{2+} ή Ge^{2+}), και το X είναι ένα ανιόν αλογονιδίου (τυπικά Cl^- , Br^- , I^-).

Η διαμόρφωση ενός τυπικού τρισδιάστατου (3D) περοβσκιτικού κρυστάλλου αποτελείται από το μέταλλο B που βρίσκεται στο κέντρο του οκταεδρικού συμπλέγματος $[BX_6]^{4-}$ και το κατιόν A που σχηματίζει σύμπλεγμα με αριθμό συναρμογής δώδεκα, συντεταγμένα σε κυβοκτάεδρη δομή με X ανιόντα, όπου σε ιδανική περίπτωση σχηματίζουν έναν τέλειο κυβικό κρυσταλλικό πλέγμα. Η δομή του ουσιαστικά περιγράφεται ως ένα μεγάλο μεγέθους θετικά φορτισμένο (κατιόν) άτομο ή μόριου στο κέντρο του κύβου A σωματίδιο. Στις άκρες τα άτομα B, είναι επίσης θετικά φορτισμένα κατιόντα μικρότερου μεγέθους και ενδιάμεσα τα X άτομα είναι αρνητικά φορτισμένα (ανιόντα) μικρότερου μεγέθους [54].



Εικόνα 42 Κρυσταλλική δομή του περοβσκίτη $CH_3NH_3PbI_3$ ($MAPbI_3$). Οι πράσινες και γκριζες κουκίδες είναι άτομα αλογονιδίου και μετάλλου, αντίστοιχα.

1.7.3 Φωτοηλεκτρικό Φαινόμενο

Τα φωτοβολταϊκά είναι διατάξεις με την δυνατότητα να μετατρέπουν την ηλιακή ενέργεια σε ηλεκτρική. Η λειτουργία τους βασίζεται στην εφαρμογή του φωτοηλεκτρικού φαινομένου. Το 1905 ο Άλμπερτ Αϊνστάιν κατόρθωσε να ερμηνεύσει το φαινόμενο κβαντικά, όπου εξήγησε με την θεωρία του πώς ηλεκτρόνια δραπετεύουν από την επιφάνεια ενός υλικού προς την ατμόσφαιρα χρησιμοποιώντας ενέργεια από το προσπίπτον σε αυτό φως. Αυτό το φαινόμενο ονομάζεται φωτοηλεκτρικό φαινόμενο [55].

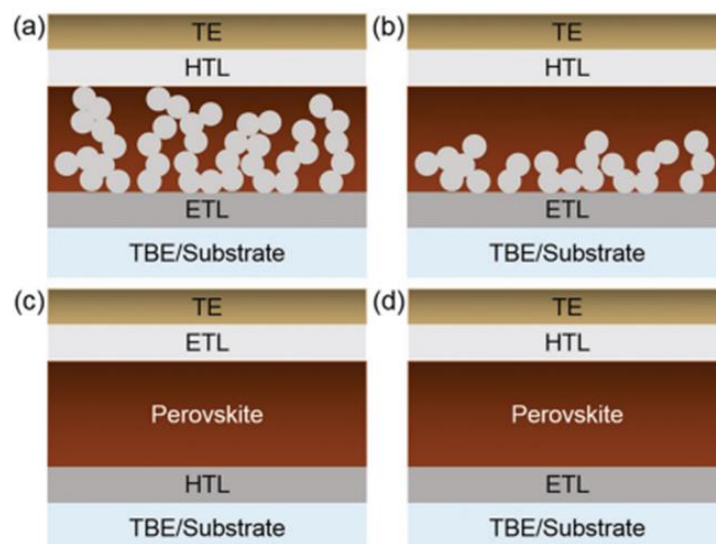
1.7.4 Φωτοβολταϊκό Φαινόμενο

Το 1839 ο Γάλλος πειραματικός φυσικός Edmund Becquerel, ανακάλυψε με ένα ηλεκτρολυτικό κελί αποτελούμενο από δύο ηλεκτρόδια μετάλλου, ότι όταν εκτεθούν ορισμένα υλικά στο ηλιακό φως έχουν την ικανότητα να δημιουργούν ένα ηλεκτρικό ρεύμα χαμηλής έντασης. Το φαινόμενο αυτό ονομάστηκε «φωτοβολταϊκό φαινόμενο». Τα ηλιακά κελιά μετατρέπουν την ενέργεια του ηλιακού φωτός σε ηλεκτρική ενέργεια και η λειτουργία τους βασίζεται στο φωτοβολταϊκό φαινόμενο. Όταν τα φωτόνια, του ηλιακού φωτός απορροφώνται από ένα φωτοβολταϊκό κελί το οποίο περιέχει ένα ημιαγωγικό υλικό, η ενέργεια από το φωτόνιο μεταφέρεται σε ένα ηλεκτρόνιο (e^-). Το ενεργοποιημένο ηλεκτρόνιο μετακινούμενο από την αρχική του θέση, αφήνει πίσω μια κενή θέση που ονομάζεται θετική οπή (h^+) και παράγει τελικά το ηλεκτρικό ρεύμα. [60]

Η διαδικασία που συμβαίνει κατά το φωτοβολταϊκό φαινόμενο μπορεί να συνοψιστεί σε τέσσερα στάδια. Αρχικά, λαμβάνει χώρα η απορρόφηση του φωτός. Στη συνέχεια ακολουθούν η δημιουργία ηλεκτρικών φορτίων (ηλεκτρόνια και οπές) και η μεταφορά τους σε ενδιάμεσα στρώματα. Τέλος, ακολουθεί η συλλογή τους σε ηλεκτρόδια. Η βασική προϋπόθεση ώστε να υπάρξει απορρόφηση του ηλιακού φωτός είναι η παρουσία ημιαγωγικών ιδιοτήτων στο υλικό [54].

1.7.5 Δομή ενός Φωτοβολταϊκού Κελιού Περοβσκιτών

Τα PSCs υιοθετούν κυρίως τέσσερα είδη αρχιτεκτονικών δομών, συμπεριλαμβανομένου του μεσοσκοπικού στρώματος, μεσοσκοπικού επίπεδου διπλού στρώματος, με την αφαίρεση του μεσοσκοπικού στρώματος, μπορούν να θεωρηθούν ως λεπτής μεμβράνης. p-i-n επίπεδης δομής (ανεστραμμένη επίπεδη αρχιτεκτονική) και της n-i-p επίπεδης δομής (κανονική επίπεδη αρχιτεκτονική) (Εικόνα43).



Εικόνα 43 Είδη περοβσκιτικών φωτοβολταϊκών α) μεσοσκοπικής, β) μεσοσκοπικής-επίπεδης διπλοστιβάδας, γ) p-i-n επίπεδης, και δ) n-i-p επίπεδης δομής για ηλιακά κελιά περοβσκίτη.

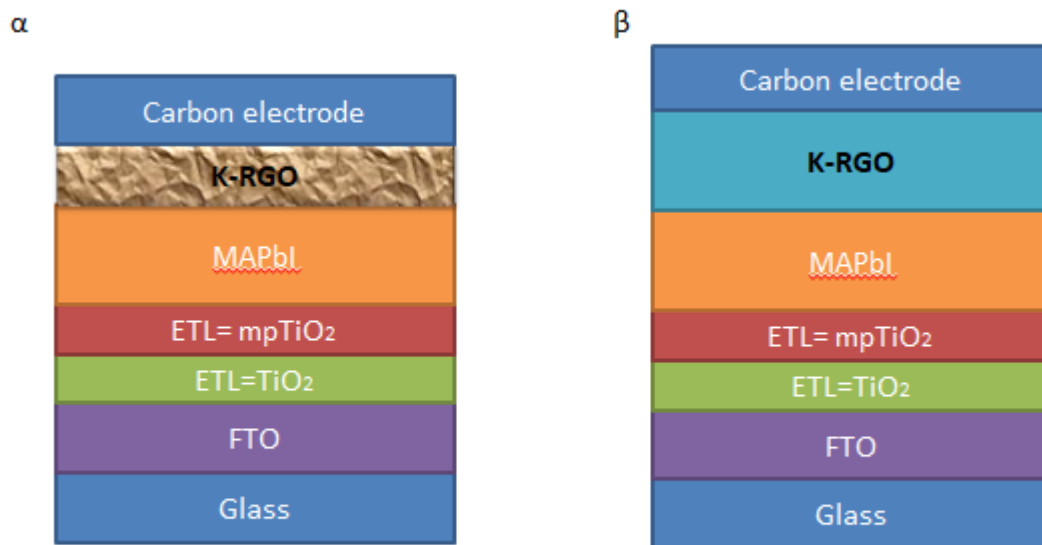
Η αρχή λειτουργίας του PSC εξαρτάται από το ενεργό στρώμα (περοβσκήτης), αρχικά απορροφά φωτόνια του ηλιακού φωτός και παράγει ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών. Στην συνέχεια από το στρώμα περοβσκήτη τα ηλεκτρόνια κατευθύνονται στο στρώμα μεταφοράς ηλεκτρονίων (Electron Transport layer, ETL) ενώ οι οπές που δημιουργούνται μεταφέρονται στο στρώμα μεταφοράς οπών (Hole Transport layer, HTL). Τα ενδιάμεσα στρώματα μεταφοράς ηλεκτρονίων (ETL – p-type semiconductor) και μεταφοράς οπών (HTL – n-type semiconductor) συλλέγουν τα ηλεκτρόνια και τις οπές, όπου τελικά, τα φωτοπαραγόμενα οπές και ηλεκτρόνια συλλέγονται ως φωτορεύμα στα αντίστοιχα ηλεκτρόδια. Η μεσοσκοπική δομή ενός φωτοβολταϊκού κελιού περοβσκήτη περιέχει κάποια μεσοπορώδη υλικά όπου αναμειγνύονται με το στρώμα περοβσκήτη και λειτουργούν ως μέσο μεταφοράς ηλεκτρονίων (ETL)[54].

1.7.6 Χρήση γραφενικών παραγώγων για χρήση ως αντι-διαλύτης (Anti-solvent)

Η χρήση του γραφένιου σε ενεργό στρώμα περοβσκήτη παίζει σημαντικό ρόλο. Το υμένιο περοβσκήτη αποτελεί το φωτοενεργό στρώμα στα PSCs. Επομένως, σε αυτό το επίπεδο πραγματοποιείται η δημιουργία φωτοπαραγομένων ηλεκτρονίων και οπών. Ωστόσο, οι «παγίδες φορτίων» δημιουργούνται αναπόφευκτα κατά τη συνήθη κατασκευή περοβσκήτη. Αυτές οι παγίδες φορτίων χρησιμοποιούνται ως κέντρα επανασύνδεσης για ηλεκτρόνια και οπές. Η διαδικασία κρυστάλλωσης θα πρέπει να ρυθμιστεί ώστε να μειωθεί ο αριθμός των παγίδων φορτίων στο εσωτερικό των υμενίων περοβσκήτη για να βελτιωθεί η ποιότητα του.

Υλικά με βάση το γραφένιο εμπλουτισμένα με συγκεκριμένες λειτουργικές ομάδες είναι προτιμώμενα για έλεγχο της διαδικασίας ανάπτυξης και ενίσχυσης της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του περοβσκήτη. Η διαδικασία προετοιμασίας περοβσκήτη με τη χρήση αντι-διαλύτη (anti-solvent), και η εναπόθεση του σε περοβσκήτη υπόκειται κανονικά σε ετερογενής πυρήνωση για την αύξηση του μεγέθους των κόκκων και την ενίσχυση της εξαγωγής φορτίου ταυτόχρονα. Οι παγίδες φορτίων μειώνουν τα όρια κόκκων, με αυτό τον τρόπο μειώνουν την αποικοδόμηση του περοβσκήτη λόγω της εξαιρετικής ευαισθησίας τους στις περιβαλλοντικές συνθήκες. Η μείωση των ορίων των κόκκων μπορεί επίσης να καθυστερήσει την αποσύνθεση που προκαλείται από τη θερμότητα και την υγρασία [57].

Μερικοί βασικοί παράμετροι που επηρεάζουν τις φωτοβολταϊκές ιδιότητες του PSC περιλαμβάνουν την κρυσταλλικότητα, το μέγεθος των σωματιδίων, το πάχος και την μορφολογία του περοβσκήτη, αφού οι παγίδες φορτίων στον περοβσκήτη μπορεί να οδηγήσουν σε διαδικασία ανασυνδυασμού φορτίων (ηλεκτρονίων-οπών) λόγω της παρουσίας ατελειών στη διεπαφή μεταξύ του στρώματος του περοβσκήτη με το υποστρώμα. Η κατασκευή PSC χωρίς HTL εξακολουθεί να είναι δύσκολη μέθοδος. Ως μέθοδος επίλυσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί αντι-διαλύτης για την κρυστάλλωση του στρώματος περοβσκήτη, καθώς έχει σημαντικό ρόλο στον σχηματισμό λείων και ομοιόμορφων ενεργών στρωμάτων. Σε PSC χωρίς HTL, ο αντι-διαλύτης διαθέτει επίδραση στις δομικές, οπτικές και μορφολογικές ιδιότητες του στρώματος περοβσκήτη και η προσθήκη του αντι-διαλύτη πρέπει να μειώνει τις οπές σε αυτό, ώστε να βελτιώνεται η απόδοση. [57,54]. Το ETL στα PSC διαθέτει σημαντικό ρόλο για την επιφάνεια του περοβσκήτη. Για παράδειγμα το mp-TiO₂ χρησιμοποιείται συνήθως σε PSCs διότι είναι ημιαγωγός, διαθέτει υψηλή χημική σταθερότητα, είναι μη τοξικό και εύκολο στην παραγωγή [57]. Σε αυτή την μελέτη πραγματοποιείται η χρήση K-RGO και RGO ως αντι-διαλύτη με σκοπό την βελτίωση της απόδοσης μετατροπής ισχύος (Power Conversion Efficiency, PCE) και την βελτίωση της σταθερότητας του περοβσκήτη. Η ενσωμάτωση του RGO στην δομή της φωτοβολταϊκής διάταξης στην Εικόνα44.



Εικόνα 44 Δομή του φωτοβολταϊκού με K-RGO στο πρώτο σχήμα α) ως αντι-διαλύτης και β) ως ενδιάμεσο στρώμα .

1.7.7 Χρήση γραφενικών παραγώγων για χρήση ως ενδιάμεσο στρώμα (Interlayer)

Η ενίσχυση των ηλιακών διατάξεων μπορεί να επέλθει μέσω προσθήκης 2D υλικών, η ενσωμάτωση τους σε ηλιακά κελιά περοβσκίτη (PSC), τόσο ως μεμονωμένα στρώματα όσο και ως πρόσθετα έχουν αποδείξει την ικανότητά τους να επηρεάζουν θετικά την απόδοση μετατροπής ισχύος (PCE) αλλά και τη σταθερότητα των ηλιακών διατάξεων. Η δυνατότητα ελέγχου του ενεργειακού διάκενου στα υλικά αυτά τα καθιστά συμβατά όσον αφορά την ευθυγράμμιση της ενεργειακής ζώνης με άλλα στρώματα της ηλιακής διάταξης. Η χρήση 2D υλικών όπως ένα εξαιρετικά λεπτό στρώμα του GO μπορεί να συμβάλει θετικά όχι μόνο στην αποτελεσματική μεταφορά φορτίου αλλά και για χρήση ως στρώμα αποκλεισμού ηλεκτρονίων. Αυτό έχει επιτευχθεί με τον εμπλουτισμό του GO, όπου αποτελούν τον κατάλληλο υποψήφιο για στρώμα μεταφοράς φορτίου καθώς είναι χαμηλό κόστους υλικό, αγωγίμο, σταθερό και επεξεργάσιμο σε διαλύματα. Το γραφένιο μπορεί να ρυθμίσει διάφορες παγίδες φορτίων, εμποδίζοντας την περαιτέρω διαδικασία εξαγωγής φορτίου στο εσωτερικό των υμενίων και στις διεπαφές. Το στρώμα γραφενίου μπορεί να μειώσει την επίδραση της υγρασίας και να συμβάλει στην ενίσχυση της θερμικής σταθερότητας των PSCs, παρατείνοντας έτσι τη διάρκεια ζωής των διατάξεων. Το τροποποιημένο γραφένιο μπορεί να σχηματίσει δύναμη αλληλεπίδρασης με το άτομο από τον πρόδρομο περοβσκίτη και μπορεί να καταστέλλει την πυρήνωση, διευρύνοντας έτσι τους κόκκους του περοβσκίτη με μικρότερα όρια κόκκων. Οι παγίδες φορτίων στα όρια κόκκων είναι η προέλευση της αποδόμησης του περοβσκίτη λόγω της εξαιρετικής ευαισθησίας τους στις περιβαλλοντικές συνθήκες [57]. Ο Na et al. χρησιμοποίησε το RGO ως HTL για το HPSC. Το HTL διέθετε επιθυμητή αγωγιμότητα και επαρκή και γρήγορη μεταφορά φόρτισης στην ενδιάμεση όψη RGO/perovskite[56].

Το ενδιάμεσο στρώμα γραφενίου μπορεί να εισαχθεί για να μειώσει την πυκνότητα των παγίδων φορτίων και να αυξήσει την ευθυγράμμιση ενεργειακού επιπέδου, επίσης μπορεί να λειτουργήσει ως γέφυρα για να διευκολύνει την έγχυση φορτίου. Η πιο σημαντική ιδιότητα του γραφενίου, είναι ηλεκτρική αγωγιμότητα, έτσι τα ηλεκτρόνια ή οι οπές έχουν την δυνατότητα να εξαχθούν στο στρώμα μεταφοράς φορτίου (Charge transport layers, CTL), αυτά θα ρέουν μέσω αυτού και θα συλλέγονται από το διαφανές αγώγιμο υπόστρωμα (transparent conductive substrate, TCS) και το αντίθετο ηλεκτρόδιο (counter electrode, CE). Λόγω της ανώτερης ηλεκτρικής αγωγιμότητας του γραφενίου, το φορτίο μεταφέρεται εντός των CTL, TCS και CE και μπορεί πρακτικά να βελτιωθεί μέσω εμπλουτισμού του γραφενίου για να μειωθεί η απώλεια φορτίου κατά τη ροή μέσα σε αυτά τα στρώματα. Λόγω της εξαιρετικής χημικής και φυσικής σταθερότητας του γραφενίου, ένα στρώμα γραφενίου μπορεί να τοποθετηθεί μεταξύ των CTL και CE ή πάνω από το CE. Το ενδιάμεσο στρώμα γραφενίου μεταξύ CTL και CE μπορεί να αποτρέψει το μεταλλικό ιόν του CE από τη διείσδυση στα στρώματα CTL και περοβσκίτη. [57].

1.7.8 Χαρακτηρισμός Απόδοσης Φωτοβολταϊκού Κελιού

Οι παράμετροι που καθορίζουν την απόδοση λειτουργίας ενός φωτοβολταϊκού κελιού είναι είναι: το ρεύμα βραχυκυκλώματος (short circuit current, I_{sc}), η τάση ανοιχτού κυκλώματος (Open-Circuit Voltage, V_{oc}), ο συντελεστής πλήρωσης (Fill Factor, FF), και φυσικά, η απόδοση μετατροπής ισχύος (Power Conversion Efficiency, PCE), τα οποία παρουσιάζονται αναλυτικά παρακάτω. Γενικά, η V_{oc} και η I_{sc} αποτελούν τις κρίσιμες παραμέτρους που καθορίζουν την απόδοση μιας ευαίσθητης ηλιακής κυψελίδας.

➤ Ρεύμα βραχυκυκλώματος (I_{sc}):

Το ρεύμα βραχυκυκλώματος (I_{sc}) είναι το ρεύμα που μετρείται ενώ η τιμή τάσης είναι μηδέν. Η τιμή του I_{sc} είναι ανάλογη με την ένταση του φωτός, καθώς η υψηλότερη ένταση φωτός δηλώνει ότι απορροφώνται περισσότερα φωτόνια και επομένως παράγονται περισσότερα ηλεκτρόνια. Δεδομένου ότι το I_{sc} είναι περίπου ανάλογο με την επιφάνεια του ηλιακής διάταξης, η πυκνότητα ρεύματος βραχυκυκλώματος χρησιμοποιείται συχνά για τη σύγκριση των ηλιακών κυψελών.

$$I_{sc} = J_{sc}A$$

Ωστόσο για να αποφεύγεται αυτή η εξάρτηση από το παράγοντα αυτό συνηθίζεται να αναφερόμαστε στην πυκνότητα ρεύματος βραχυκυκλώματος (J_{sc} σε mA/cm^2).

➤ Τάση ανοιχτού κυκλώματος (V_{oc}):

Η V_{oc} είναι η μέγιστη διαθέσιμη τάση από ένα ηλιακό κύτταρο και εμφανίζεται σε μηδενικό ρεύμα. Αντιστοιχεί στο ποσό πόλωσης του ηλιακού στοιχείου λόγω της διασταύρωσης της πόλωσης με το ρεύμα που παράγεται από το φως. Η τάση ανοιχτού κυκλώματος V_{oc} αρχικά αυξάνει ως συνάρτηση της ακτινοβολίας και παραμένει πρακτικά σταθερή για μεγαλύτερη αύξηση της πυκνότητας ισχύος της ακτινοβολίας.

$$V_{OC} = \frac{nkT}{q} \ln \left(\frac{I_L}{I_0} + 1 \right)$$

➤ Παράγοντας πλήρωσης (FF):

Ο FF είναι μέτρο της αποτελεσματικότητας. Το ρεύμα βραχυκυκλώματος και η τάση ανοικτού κυκλώματος αποτελούν το μέγιστο ρεύμα και τάση αντίστοιχα σε ένα ηλιακό στοιχείο. Ωστόσο, και στα δύο αυτά σημεία λειτουργίας, η ισχύς από τον ηλιακό το κελί είναι μηδέν. Ο FF είναι μια παράμετρος που, σε συνδυασμό με τα V_{oc} και I_{sc} , καθορίζει τη μέγιστη ισχύ από ένα ηλιακό στοιχείο. Το FF ορίζεται ως ο λόγος της μέγιστης ισχύος από το ηλιακό στοιχείο προς το γινόμενο των V_{oc} και I_{sc} έτσι ώστε να ισχύει:

$$FF = \frac{V_{MP}I_{MP}}{V_{oc}I_{sc}}$$

➤ Απόδοση μετατροπής ισχύος (PCE ή η):

Η Απόδοση μετατροπής ισχύος (PCE ή η) είναι ένας από τους βασικούς παράγοντες για την αξιολόγηση φωτοβολταϊκής διάταξης. Η PCE είναι η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη παράμετρος για τη σύγκριση της απόδοσης ενός ηλιακού στοιχείου με ένα άλλο. Το πηλίκο της ηλεκτρικής ισχύος, P_m , που αποδίδεται από το φωτοβολταϊκό στοιχείο, προς την προσπίπτουσα ισχύ ακτινοβολίας, P_{in} , καθορίζει την απόδοση ενεργειακής μετατροπής του στοιχείου [71].

$$P_{max} = V_{oc}I_{sc}FF$$

$$\eta = \frac{V_{oc}I_{sc}FF}{P_{in}}$$

Οπου:

V_{oc} είναι η τάση ανοικτού κυκλώματος.

I_{sc} είναι το ρεύμα βραχυκυκλώματος.

FF είναι ο παράγοντας πλήρωσης

2.ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

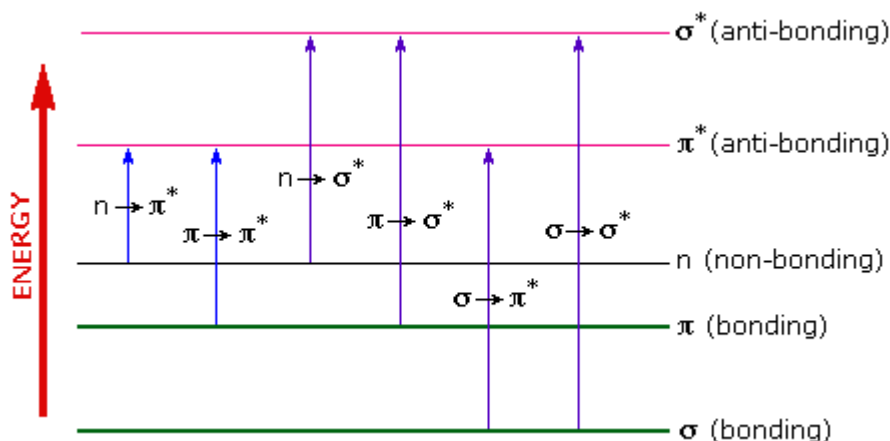
2.1 Φασματοσκοπία Υπεριώδους – Ορατού UV-Vis

Η φασματοσκοπία UV-Vis βασίζεται στην ηλεκτρονιακή διέγερση των ηλεκτρονίων σε άτομα και μόρια, από χαμηλότερα σε υψηλότερα επίπεδα ενέργειας, όταν αυτά απορροφούν φωτόνια υπεριώδους ή ορατής ακτινοβολίας. Τα επίπεδα ενέργειας της ύλης είναι κβαντισμένα, επομένως μόνο το φως με την ακριβή ποσότητα ενέργειας (κατάλληλα κβάντα ενέργειας) έχει τη δυνατότητα να προκαλέσει μεταβάσεις από το ένα επίπεδο στο άλλο. Όταν το μόριο (ή άτομο) απορροφήσει ένα προσπίπτον σε αυτό φωτόνιο, η ενέργεια του αυξάνεται με αποτέλεσμα ηλεκτρόνια να προωθούνται σε τροχιακά υψηλότερης ενέργειας, δηλαδή, να διεγείρονται. Στη συνέχεια, τα μόρια (ή άτομα) επιστρέφουν στην θεμελιώδη κατάσταση, εκπέμποντας την ενέργεια που πρότινος απορρόφησαν.

➔ Υπεριώδους – Ορατού φάσμα: 190- 800 nm.

Η περιοχή του Υπεριώδους βρίσκεται μεταξύ 190-400 nm,

Η περιοχή του ορατού βρίσκεται στα 400 -800 nm.



Εικόνα 45 Ηλεκτρονιακές μεταβάσεις τις οποίες μπορεί να προκαλέσει το φως.

Η απορρόφηση ακτινοβολίας τέτοιου μήκους κύματος προκαλούν διεγέρσεις ηλεκτρονίων τα οποία ανήκουν σε στοιβάδες σθένους και μεταβαίνουν από ένα δεσμικό μοριακό τροχιακό σε ένα αντιδεσμικό μοριακό τροχιακό. Υπάρχουν τέσσερις πιθανές ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις.

Οι σ και π δεσμοί έχουν τους αντίστοιχούς τους αντιδεσμικούς σ^* και π^* , που βρίσκονται σε υψηλότερη ενέργεια, ενώ ο n δεσμός, είναι ένα μη-δεσμικό τροχιακό, οι μεταβάσεις που φαίνονται στην (Εικόνα 45) είναι επιτρεπτές ηλεκτρονικές μεταβάσεις.

Στην φασματοσκοπία UV-Vis χρησιμοποιείται ο νόμος των Beer-Lambert σύμφωνα με τον οποίο η απορρόφηση ακτινοβολίας από ένα δείγμα είναι ανάλογη με την συγκέντρωση του. [62].

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c$$

όπου, A:απορρόφηση

b : μήκος της κυψελίδας,
c :συγκέντρωση της ουσίας στο δείγμα
ε: μοριακή απορροφητικότητα

2.2 Φασματοφωτομετρία υπερύθρου (infrared IR)

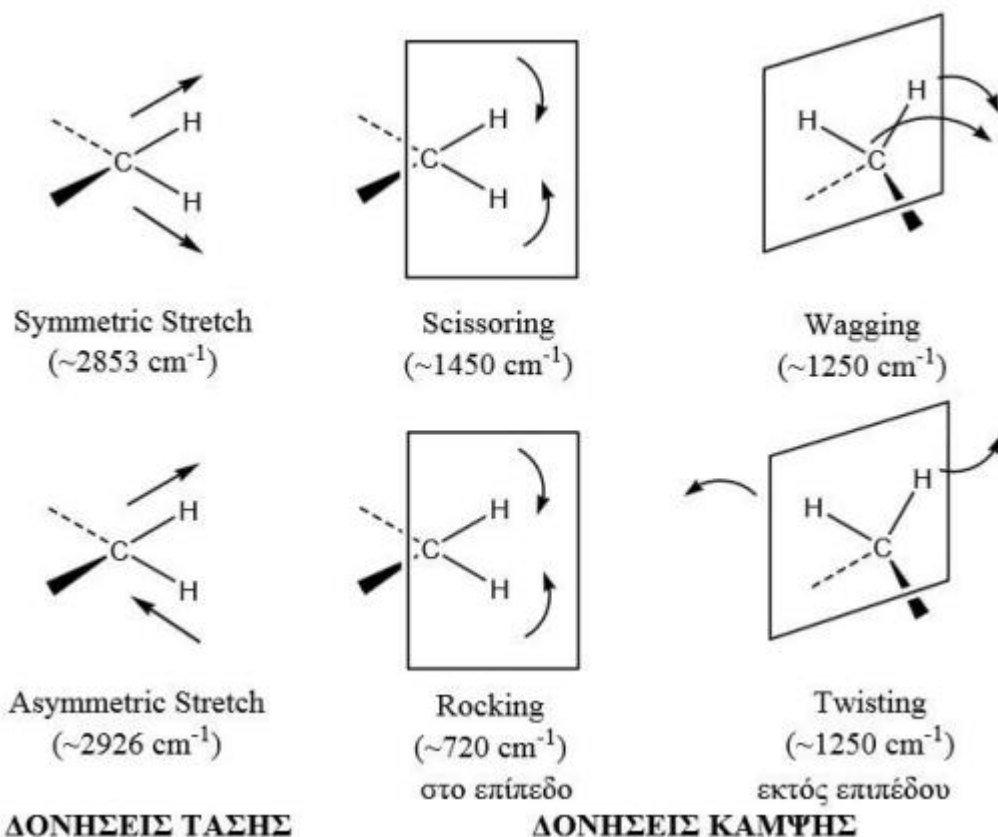
Είναι τεχνική διερεύνησης της μοριακής σύνταξης και ταυτοποίησης οργανικών ενώσεων. Η απορρόφηση ακτινοβολίας στην περιοχή του υπερύθρου προκαλεί διεγέρσεις μεταξύ διαφόρων ενεργειακών σταθμών δόνησεως και περιστροφής του μορίου, ενώ το μόριο παραμένει στην θεμελιώδη ηλεκτρονική κατάσταση. Τα φάσματα υπερύθρου χαρακτηρίζονται από ταινίες απορροφήσεως μικρού εύρους .

Η περιοχή της υπέρυθρης ακτινοβολίας εκτείνεται από το ορατό μέχρι τα μικροκύματα, 0,75-1000 μm . Για το χαρακτηρισμό του υπερύθρου χρησιμοποιούνται μονάδες μήκους κύματος συχνότητας (ν σε cm^{-1}). Η περιοχή της υπέρυθρης ακτινοβολίας υποδιαιρείται στις εξής κατηγορίες.

- Εγγύς IR (near) 10000-4000 cm^{-1}
- Μέσω IR (mid) 4000-500 cm^{-1}
- Άπω IR (far) 400-50 cm^{-1}

Ένα μόριο θα απορροφήσει υπέρυθρη ακτινοβολία μόνον εφόσον η διπολική ροπή του μορίου μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια της δόνησης, διαφορετικά η δόνηση θεωρείται ανενεργή στο υπέρυθρο. Όσο μεγαλύτερη είναι η μεταβολή της διπολικής ροπής, τόσο ισχυρότερη είναι η απορρόφηση.

Οι ταινίες στο φάσμα υπερύθρου μίας ουσίας που παρατηρούνται συνήθως είναι διαφορετικές από το θεωρητικό αριθμό των βασικών δονήσεων. Αυτό συμβαίνει, είτε επειδή ορισμένες από τις δονήσεις του μορίου είναι ανενεργές, είτε επειδή δύο δονήσεις είναι δυνατόν να έχουν την ίδια ακριβώς συχνότητα λόγω συμμετρίας, όταν ταυτίζονται οι δονήσεις ονομάζονται εκφυλισμένες, ενδεχόμενος οι συχνότητες δύο δονήσεων να είναι πολύ κόντα, με αποτέλεσμα το φασματοφωτόμετρο να μην μπορεί να διαχωρίσει τις αντίστοιχες ταινίες. Οι δονήσεις διακρίνονται σε δονήσεις τάσεως ή έκτασης (stretching vibrations) και δονήσεις κάμψεως (bending vibrations).



Εικόνα 46 Τρόποι δονήσεων των μορίων

Η ένταση των φασματικών ταινιών στο IR μεταβάλλεται με τις αυξομειώσεις των τιμών της μόνιμης ηλεκτρικής διπολικής ροπής των μορίων. Αύξηση της διπολικής ροπής προκαλεί μεγαλύτερη απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην περιοχή υπερύθρου, άρα και μεγαλύτερη έντασης ταινίες απορρόφησης. Η τιμή της διπολικής ροπής ενός μορίου επηρεάζεται από την πολικότητα του δεσμού μεταξύ των ατόμων. Επομένως ομάδες ενώσεων με $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{C}$ η πολικότητα του δεσμού μειώνεται με αποτέλεσμα να παρατηρείται μείωση της έντασης των ταινιών απορρόφησης στο IR για τις δονήσεις των παρακάτω δεσμών. Το ίδιο φαινόμενο παρατηρείται και για τη σειρά των ομάδων $-\text{OH}$, $-\text{NH}$ και $-\text{CH}$.

Η ποσοτική σχέση μεταξύ της έντασης του φωτός, που διαπερνά το δείγμα της ουσίας και η συγκέντρωσής δίνεται από το νόμο Beer-Lambert-Bouguer:

$$I = I_0 e^{-acl}$$

όπου

I_0 : η ένταση της ακτινοβολίας που πέφτει στο δείγμα

c : η συγκέντρωση,

l : το πάχος του δείγματος

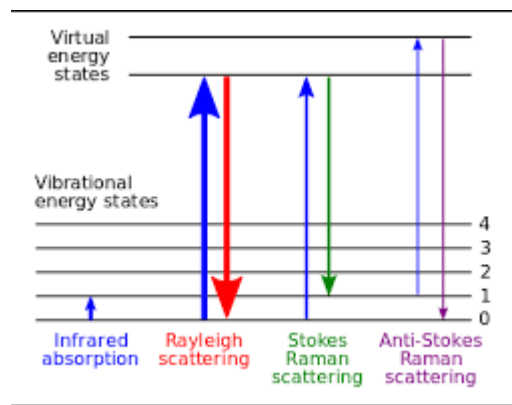
a : ο συντελεστής απορρόφησης.

Η εξίσωση μπορεί να μετατραπεί σε: $\log I_0 / I = \epsilon cl$, όπου ϵ : ο συντελεστής απόσβεσης. Ο νόμος ισχύει μόνο για μονοχρωματικό φως και για μικρές συγκεντρώσεις [61,56].

2.3 Φασματοσκοπία Raman

Η φασματοσκοπία Raman είναι μία από τις σημαντικές φασματοσκοπικές τεχνικές, που δίνουν χρήσιμες πληροφορίες για τη δομή χημικών μορίων. Με τη φασματοσκοπία Raman εξετάζονται οι αλληλεπιδράσεις των δονήσεων δεσμών με το φως και παρέχονται χρήσιμες πληροφορίες για το ενδο-περιβάλλον σύνθετων συστημάτων.

Η φασματοσκοπία Raman στηρίζεται στο φαινόμενο διάχυσης μιας ακτίνας φωτός καθώς περνάει μέσα από μια διαφανή ουσία. Εάν χρησιμοποιηθεί ακτίνα μονοχρωματικής ακτινοβολίας, τότε η ενέργεια που διαχέεται αποτελείται σχεδόν εξ' ολοκλήρου από ακτινοβολία συχνότητας παρόμοιας με αυτή της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, αλλά ένα μέρος της αποτελείται από μερικές διακεκριμένες συχνότητες άνω και κάτω από τη συχνότητα της προσπίπτουσας. Οι φασματικές γραμμές των οποίων η συχνότητα είναι μικρότερη της συχνότητας της προσπίπτουσας ακτινοβολίας λέιζερ καλούνται γραμμές Stokes και οφείλονται στη σύγκρουση φωτονίων με μόρια που βρίσκονται στη θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση, ενώ οι φασματικές γραμμές με συχνότητα μεγαλύτερη καλούνται γραμμές anti-Stokes και οφείλονται στη σύγκρουση φωτονίων με μόρια που βρίσκονται σε διεγερμένες ενεργειακές καταστάσεις.



Εικόνα 47 Μεταβάσεις Raman

Οι μεταβολές στις κβαντικές ενεργειακές οφείλονται στη δυνατότητα πόλωσης του χημικού μορίου, δηλαδή την ικανότητα ενός ατόμου ή μορίου να υποστεί διαχωρισμό των κέντρων των θετικών και αρνητικών φορτίων μέσα σε ένα ηλεκτρικό πεδίο. Η μετατόπιση των κέντρων των φορτίων προκαλεί μια επαγωγική διπολική ροπή και το μόριο λέγεται ότι είναι πολωμένο. Η τιμή του απαγόμενου δίπολου, μ , εξαρτάται από το μέγεθος του εφαρμοζόμενου πεδίου και από την ευκολία με την οποία το σχήμα του μορίου μπορεί να στρεβλωθεί:

$$\mu = \alpha E$$

Απαραίτητος όρος για να παρατηρηθεί σκέδαση Raman είναι η μεταβολή της πολωσιμότητας να έχει τιμή διάφορη του μηδενός. Οι μετατοπίσεις Raman είναι ισοδύναμες των ενεργειακών μεταβολών που συνοδεύουν τις μεταπτώσεις σκέδασης, ανεξάρτητες της συχνότητας της διεγείρουσας ακτινοβολίας. Κάθε χημικό είδος δίνει το δικό του χαρακτηριστικό δονητικό φάσμα Raman[62].

2.4 Μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (AFM)

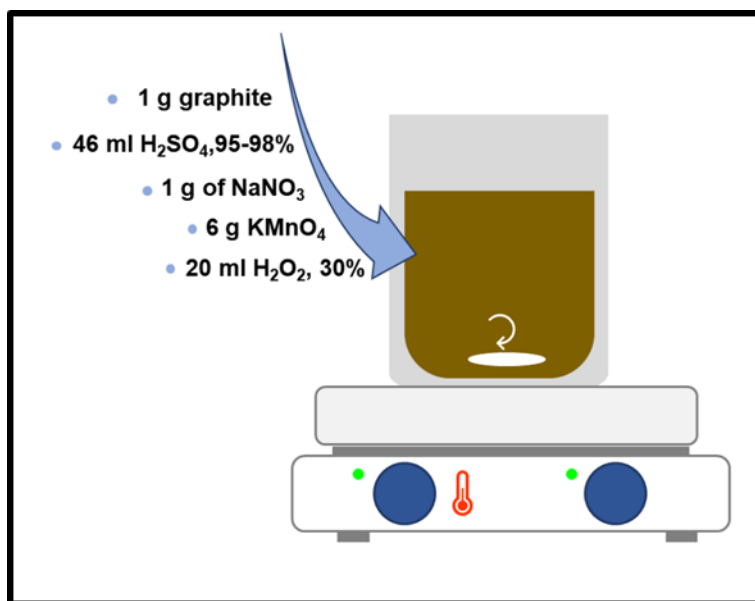
Το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (Atomic Force Microscopy, AFM) είναι ένα μηχανικό όργανο απεικόνισης που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση τρισδιάστατης τοπογραφίας και φυσικών ιδιοτήτων των υλικών χρησιμοποιώντας έναν αιχμηρό ανιχνευτή. Ο ανιχνευτής τοποθετείται αρκετά κοντά στην επιφάνεια του δείγματος έτσι ώστε να αλληλεπιδρά με τα πεδία δύναμης που σχετίζονται με τις επιφάνειες. Στο AFM, η εικόνα της επιφάνειας ανακατασκευάζεται με την κίνηση του αισθητήρα καθώς αυτός σαρώνει την επιφάνεια του χαρακτηριζόμενου υλικού. Ο ανιχνευτής ενός AFM έχει συνήθως διάμετρο μικρότερη από 50 nm και οι περιοχές που σαρώνονται από τον ανιχνευτή έχουν μέγεθος μικρότερο από 100 μm. Στο AFM, η δύναμη μεταξύ του αισθητήρα νανοσκοπιού και της επιφάνειας του δείγματος μετράται με έναν αισθητήρα δύναμης. Ο τυπικός αισθητήρας δύναμης είναι κατασκευασμένος με μοχλό φωτός στον οποίο η δέσμη λέιζερ εστιάζεται στην πίσω πλευρά ενός προβόλου και αντανακλάται σε έναν ανιχνευτή φωτογραφιών. Η αλληλεπίδραση μεταξύ του ανιχνευτή που βρίσκεται στο άκρο του προβόλου και του δείγματος μπορεί να κάμψει το πρόβολο. Ως αποτέλεσμα, η διαδρομή φωτός αλλάζει, γεγονός που μπορεί να προκαλέσει αλλαγή της ποσότητας φωτός στον ανιχνευτή.

Η έξοδος του αισθητήρα δύναμης αποστέλλεται στη συνέχεια σε έναν ελεγκτή ανάδρασης ο οποίος μπορεί να ελέγξει μια κίνηση z της γεννήτριας. Ο ελεγκτής ανάδρασης χρησιμοποιεί την έξοδο του αισθητήρα δύναμης για να διατηρήσει μια σταθερή απόσταση μεταξύ του ανιχνευτή και της επιφάνειας του παρατηρούμενου δείγματος. Οι γεννήτριες κίνησης X-Y εφαρμόζονται πάνω από τον αισθητήρα πάνω από την επιφάνεια στην κατεύθυνση X και Y. Η κίνηση του αισθητήρα παρακολουθείται και χρησιμοποιείται για να δημιουργήσει την εικόνα της επιφάνειας.

Γενικά, το AFM διαθέτει τρεις τρόπους λειτουργίας για απεικόνιση: τη λειτουργία επαφής, τη λειτουργία ημι-επαφής και λειτουργία χωρίς επαφή. Σε αυτούς τους τρεις τρόπους λειτουργίας, το πρόβολο σαρώνει την επιφάνεια δείγματος και η τοπογραφία ενός δείγματος παράγεται από τις εκτροπές του προβόλου [57,58].

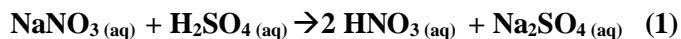
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

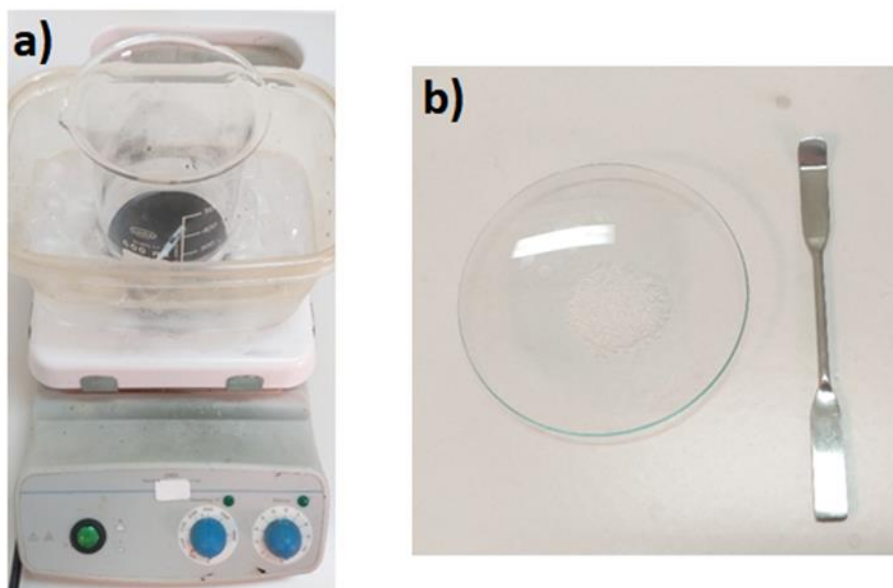
3.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ HUMMERS



Εικόνα 48 Αντιδραστήρια που απαιτούνται για την οξείδωση του γραφίτη μέσω τροποποιημένης μεθόδου Hummers.

Η εργαστηριακή παρασκευή του οξειδίου του γραφενίου γίνεται από καθαρή σκόνη γραφίτη σύμφωνα με την τροποποιημένη μέθοδο Hummers (Εικόνα 48). Σε ποτήρι ζέσεως 1000ml προστέθηκε 1gr γραφίτη και 46 ml π. H₂SO₄ (95-98%). Το διάλυμα τοποθετήθηκε σε παγόλουτρο με ήπια ανάδευση για 20 λεπτά. Έπειτα προστέθηκε σταδιακά και σε μικρές ποσότητες 1gr NaNO₃ επειδή η αντίδραση που πραγματοποιήθηκε ήταν εξώθερμη. Το μίγμα συνέχισε να βρίσκεται υπό ανάδευση για 1ώρα (Εικόνα49). Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι η εξής :

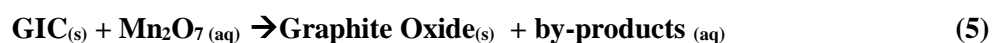


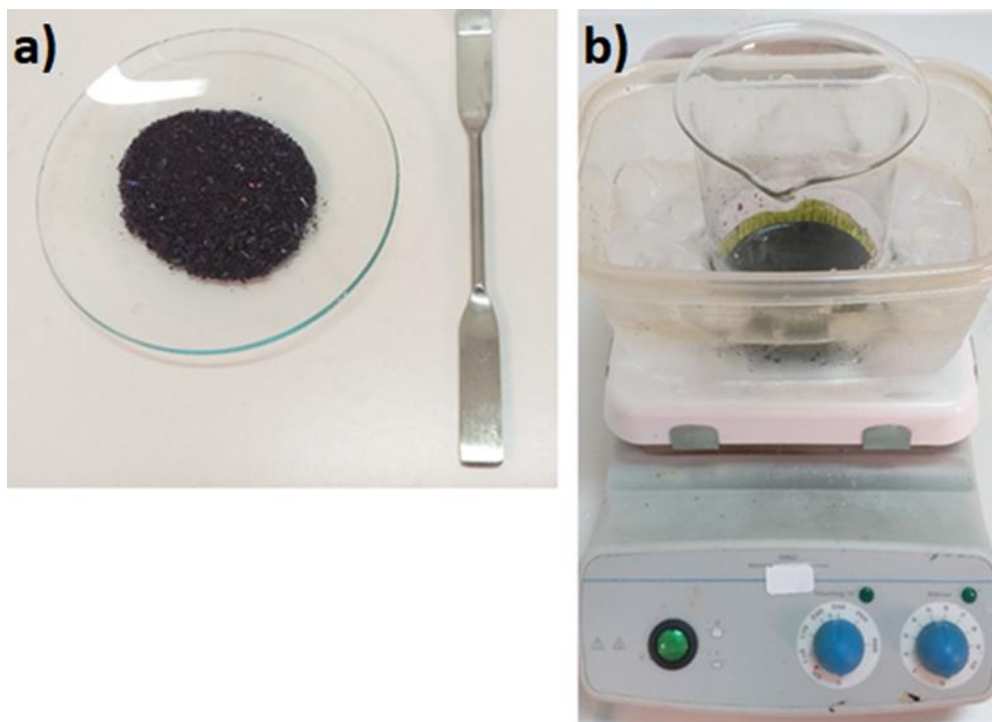


Εικόνα 49 Το μίγμα γραφίτη- H_2SO_4 τοποθετείται σε παγόλουτρο καθώς η αντίδραση είναι εξαιρετικά εξώθερμη. β) Στη συνέχεια προστίθεται 1 g NaNO_3 .

Το NaNO_3 δρα ως οξειδωτικός παράγοντας. Το H_2SO_4 δεν μπορεί να παρεμβάλλει τον γραφίτη χωρίς οξειδωτικό παράγοντα. Ο παράγοντας αυτός είναι το HNO_3 που παράγεται από την αντίδραση του NaNO_3 με H_2SO_4 . Με αυτόν τον τρόπο το NaNO_3 ενισχύει την οξείδωση στα βασικά επίπεδα του γραφίτη.

Ακολούθησε σταδιακή προσθήκη 6gr KMnO_4 , και έπειτα το μίγμα αφήνεται για ανάδευση όλη νύχτα. Η χρήση του παγόλουτρου κρίνεται απαραίτητη όπως και η αργή προσθήκη του KMnO_4 αφού η αντίδραση με το H_2SO_4 είναι βίαια εξώθερμη. Είναι σημαντικό να υπάρξει προσοχή στην προσθήκη του KMnO_4 , καθώς η αντίδραση μεταξύ H_2SO_4 και KMnO_4 σχηματίζει επταξείδιο του μαγγανίου Mn_2O_7 , οπότε πρόκειται για αντιδραστική ουσία. Με την προσθήκη του KMnO_4 (Εικόνα 50) παρατηρείται ένα παχύ, πράσινο διάλυμα. Το KMnO_4 είναι ένας ισχυρός οξειδωτικός παράγοντας. Όταν προστίθεται στο διάλυμα H_2SO_4 εμφανίζονται οι ακόλουθες αντιδράσεις:





Εικόνα 50 Οι κρύσταλλοι KMnO_4 χρησιμοποιούνται ως ισχυρός οξειδωτικός παράγοντας.

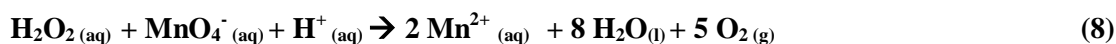
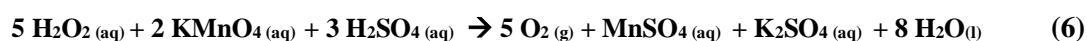
β) Το πράσινο χρώμα του διαλύματος οφείλεται στην προσθήκη του KMnO_4 στο διάλυμα

Σε αυτό το στάδιο, ο γραφίτης έχει τη μορφή της ένωσης παρεμβολής γραφίτη (GIC). Πρόκειται ουσιαστικά για γραφίτη με μόρια H_2SO_4 που καταλαμβάνουν το χώρο μεταξύ των φύλλων γραφενίου. Όταν προστίθεται το KMnO_4 , ο οξειδωτικός παράγοντας MnO^{3+} σχηματίζεται σύμφωνα με την εξίσωση αντίδρασης (2). Αυτό είναι που δίνει το πράσινο χρώμα στην αντίδραση. Ο οξειδωτικός παράγοντας Mn_2O_7 παράγεται επίσης σύμφωνα με τις εξισώσεις αντίδρασης (3) και (4).

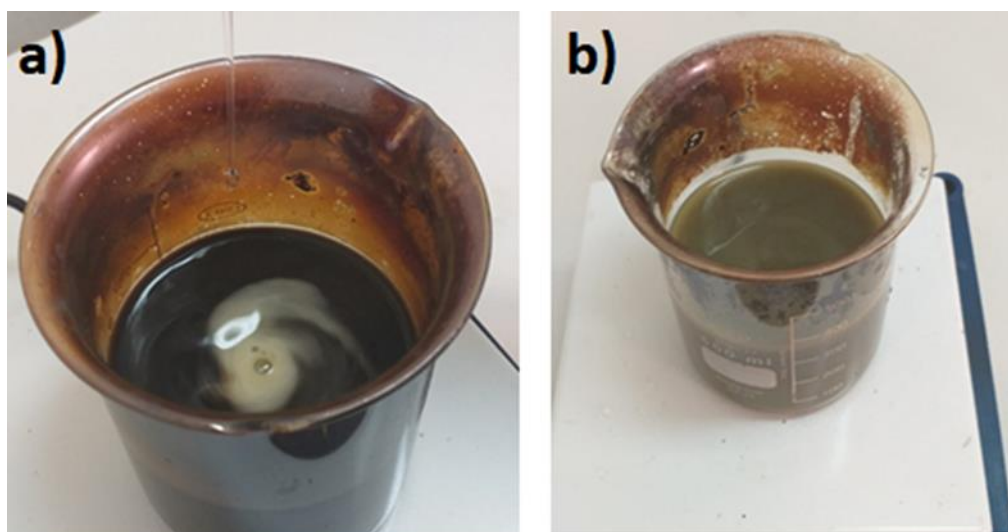


Εικόνα 51 Μετά από 24 ώρες, το μείγμα έχει πάρει σκούρο καφέ χρώμα.

Μετά από 24 ώρες, το μίγμα της αντίδρασης αποκτά σκούρο καφέ χρώμα (Εικόνα 51) το προϊόν θερμαίνεται στους 35 °C, για 1ώρα και 40 λεπτά. Στη συνέχεια ακολούθησε αύξηση της θερμοκρασία στους 90 °C , με προσθήκη 80ml H₂O και θέρμανση για επιπλέον για 40 λεπτά υπό ανάδευση. Έπειτα σταμάτησε η θέρμανση και η αντίδραση απομακρύνεται από την εστία και προστίθενται 200ml H₂O, όπου το επιπλέον νερό προκαλεί περαιτέρω αποφλοίωση των επίπεδων γραφίτη. Το KMnO₄ που δεν έχει αντιδράσει απομακρύνεται με την προσθήκη 20ml H₂O₂ (30%). Με την προσθήκη H₂O₂, παρατηρούνται φυσαλίδες λόγω της παραγωγής αερίου O₂ και το διάλυμα αποκτά πράσινο-καφέ χρώμα (Εικόνα 52), Η αντίδραση αφήνεται αναδεύοντας ώσπου να φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου. Σε όξινες συνθήκες το H₂O₂, ανάγει τα κατιόντα Mn⁷⁺ σε άχρωμα κατιόντα Mn²⁺ ενώ το H₂O₂ οξειδώνεται απελευθερώνοντας αέριο οξυγόνο(8). Αυτό αποτρέπει την περαιτέρω οξείδωση του GOC από ιόντα MnO₄. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα με την προσθήκη H₂O₂ είναι:



Το τελικό χρώμα της αντίδρασης πρέπει να είναι πράσινο-καφέ, ώστε να επιβεβαιωθεί η επιτυχής οξείδωση των νιφάδων γραφίτη. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν 5 φυγοκεντρήσεις με 9000rpm για 5 λεπτά για να απομονωθεί το στερεό οξείδιο του γραφίτη ως ίζημα με σκοπό το τελικό προϊόν να έχει pH≈7. Το ίζημα πλένεται αρχικά με 200 ml θερμού H₂O το οποίο έχει θερμανθεί στους περίπου 65°C. Το ίζημα στη συνέχεια πλένεται με H₂O σε θερμοκρασία δωματίου έως ότου το υπερκείμενο να έχει ουδέτερο pH. Τέλος, το ίζημα, που συλλέχθηκε μετά τις πλύσεις με νερό, αφήνεται να στεγνώσει σε φούρνο στους 60°C για αρκετές ημέρες .



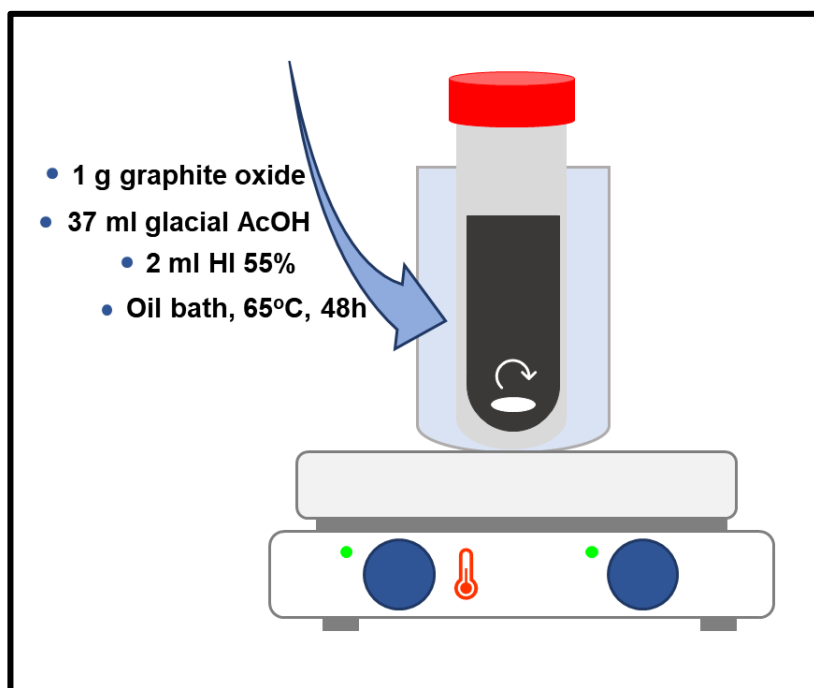
Εικόνα 52 Με την προσθήκη H₂O₂ παρατηρείται φυσαλίδα λόγω της παραγωγής αερίου O₂. β) Αφού προστεθεί το H₂O₂, το μείγμα αποκτά πράσινο-καφέ χρώμα.

Μόλις στεγνώσει το οξείδιο του γραφενίου, κονιοποιείται με γουδοχέρι και κονίαμα μέχρι να έχει τη μορφή λεπτής σκόνης. Η πρώτη ένδειξη ότι η οξείδωση πραγματοποιήθηκε, είναι το χρώμα του προϊόντος όταν διαλύεται στο νερό, όπου το χρώμα του οξειδίου του γραφίτη γίνεται σχεδόν καφέ. Η διαδικασία αυτή, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως κριτήριο για το βαθμό οξείδωσης του γραφίτη.

3.2 Παρασκευή του ανοιγμένου οξειδίου του γραφενίου (RGO)

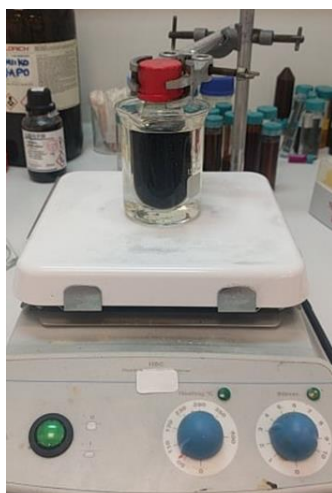
Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε αναγωγή του GO με δύο ισχυρά αναγωγικά μέσα: υδροϊώδιο (HI) και υδραζίνη (N_2H_4). Παρακάτω παρουσιάζονται αναλυτικότερα οι διαδικασίες που ακολουθήθηκαν.

3.2.1 Παρασκευή αναγμένου οξειδίου του γραφενίου (RGO) με υδροϊώδιο (HI)



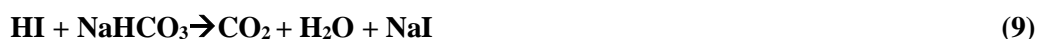
Εικόνα 53 Αντιδραστήρια που απαιτούνται για τη μείωση του οξειδίου του γραφίτη

Σε αυτή την αναγωγή του υδατικού αιωρήματος οξειδίου του γραφίτη προς αναγμένο οξείδιο του γραφενίου, χρησιμοποιήθηκε ένα από τα ισχυρότερα αναγωγικά το υδροϊώδιο (HI) (Εικόνα 53). Αρχικά, 1g οξείδιο του γραφίτη προστέθηκε σε φυγοκέντρικό σωλήνα μαζί με 37.5 ml AcOH. Το διάλυμα τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων σε θερμοκρασία δωματίου για 30 λεπτά για να επιτευχθεί ομοιομορφία. Στη συνέχεια προστέθηκαν 2ml HI (55%) και η αντίδραση μεταφέρθηκε στους υπερήχους για άλλα 10 λεπτά. Ο σωλήνας φυγοκέντρωσης τοποθετήθηκε σε έλαιο λουτρό στους 60°C και το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση για 48 ώρες (Εικόνα 54).



Εικόνα 54 Αντίδραση αναγωγής οξειδίου γραφίτη σε λουτρό σιλικόνης στους 60°C .

Μετά το πέρας των 48 ωρών, το διάλυμα φυγοκεντρήθηκε στις 4200rpm για 30 λεπτά. Το υπερκείμενο, το οποίο περιέχει περίσσειας HI, απορρίπτεται. Το ίζημα στη συνέχεια πλένεται 5 φορές με κορεσμένο διάλυμα NaHCO₃ για να εξουδετερωθεί η περίσσεια HI. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι:

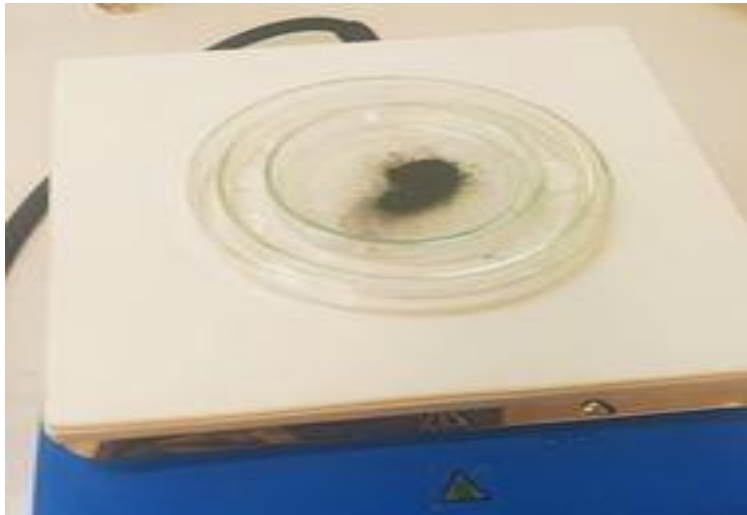


Το ίζημα στη συνέχεια πλένεται με ακετόνη μέχρι να εξαφανιστεί εντελώς το κίτρινο χρώμα του υπερκείμενου, δείχνοντας ότι η περίσσεια HI έχει εξουδετερωθεί. Το ίζημα τοποθετείται στον φούρνο στους 60°C για να στεγνώσει όλη τη νύχτα.

Η ίδια διαδικασία της αναγωγής με HI πραγματοποιήθηκε και με αντίδραση που διήρκησε 24 ώρες αντί για 48 ώρες.

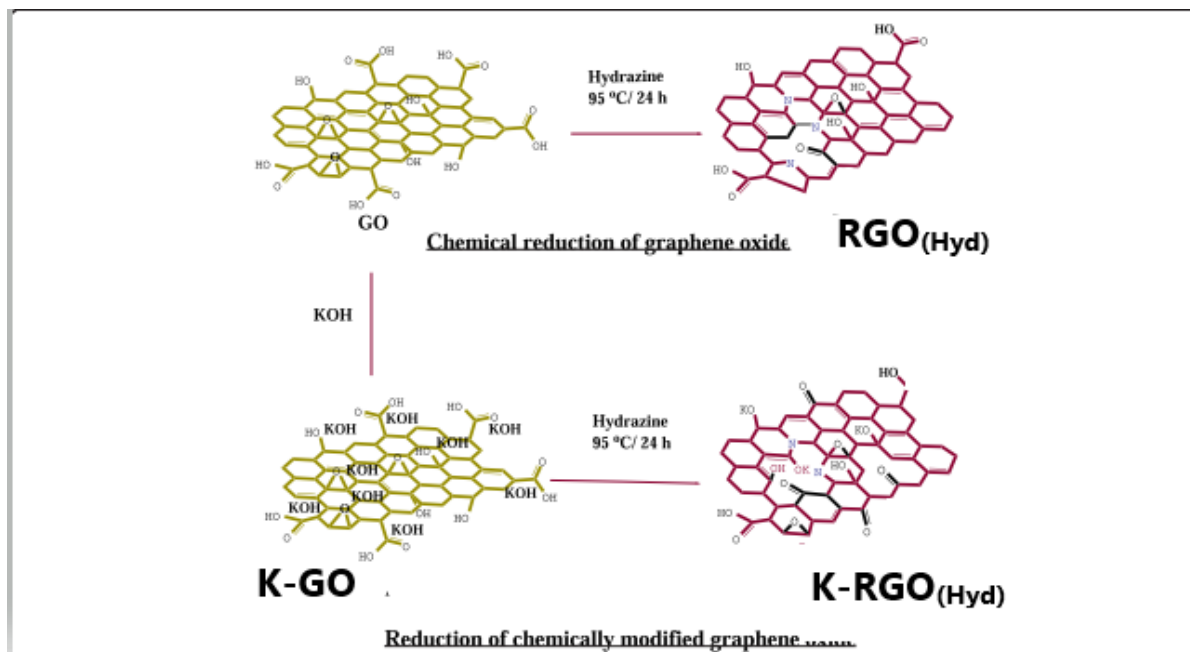
3.2.2 Παρασκευή του ανοιγμένου οξειδίου του γραφενίου (RGO) με Υδραζίνη (N₂H₄)

Για την πραγματοποίηση της αναγωγής του οξειδίου του γραφενίου με υδραζίνη N₂H₄, αρχικά σε πετρί τοποθετείτε ένας ύαλος όπου βρίσκεται η ποσότητα του οξειδίου του γραφενίου και γύρω από τον ύαλο με την χρήση πιπέτας Gilson έγινε προσθήκη της ποσότητας N₂H₄ (η αναλογία των αντιδραστηρίων είναι 1μg:20μl , GO: N₂H₄). Έπειτα τοποθετείτε το καπάκι από το πετρί και τυλίχτηκε περιμετρικά με parafilm. Στην συνέχεια τοποθετήθηκε σε θερμαντική πλάκα στους 40 °C (Εικόνα 55) για 24 ώρες ώστε να πραγματοποιηθεί η διαδικασία της αναγωγής.



Εικόνα 55 Διαδικασία αναγωγής του GO μετά υδραζίνη.

3.2 Εμπλουτισμός του GO και του RGO με Κάλιο

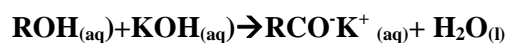
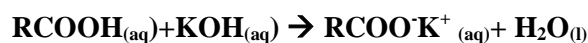


Εικόνα 56 Εμπλουτισμός με κάλιο.

Για την παρασκευή του χημικώς τροποποιημένου GO [66], παρασκευάστηκε εναιώρημα με 80mg GO σε 40ml απιονισμένου νερού (2mg/ml), έπειτα υποβλήθηκαν σε επεξεργασία σε λουτρό υπερήχων για 30 λεπτά. Το διάλυμα τοποθετήθηκε σε σφαιρική φιάλη μαζί με κυλινδρικό μαγνήτη ανάδευσης και τέθηκε υπό ήπια μαγνητική ανάδευση. Ακολούθησε η προσθήκη 400 mg KOH και το διάλυμα συνεχίστηκε να ανάδευεται για μια 1 ώρα .

Το προκύπτον εναιώρημα φυγοκεντρήθηκε στις 9000 rpm για 5 λεπτά. Μετά την φυγοκέντρηση συλλέχτηκε το ίζημα το οποίο διασπάρθηκε εκ νέου σε 40ml απιονισμένου νερού. Στη συνέχεια προστεθήκαν 400 mg KOH και η παραπάνω διαδικασία επαναλήφθηκε συνολικά 5 φορές.

Κατά την διαδικασία του εμπλουτισμού με κάλιο πραγματοποιούνται οι ακόλουθες αντιδράσεις



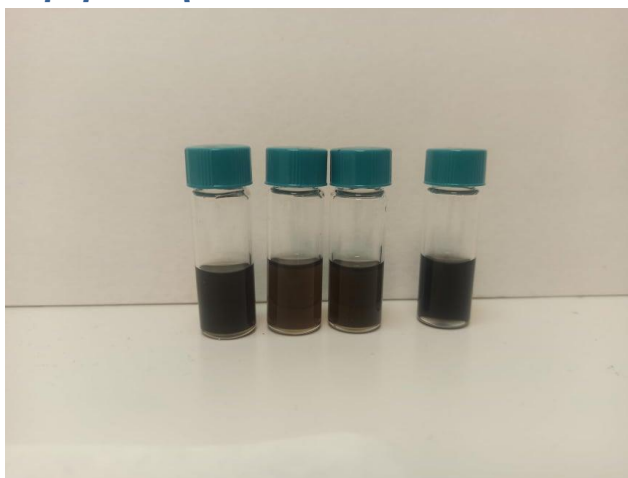
Η χημική τροποποίηση με καλίου (K) παίζει κρίσιμο ρόλο στην προσαρμογή των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων των γραφενικών υλικών. Το εμπλουτισμένο με κάλιο γραφένιο είναι ικανό να δρα ως μέσο μεταφοράς ηλεκτρονίων και προωθεί πιο αποτελεσματικά τη μεταφορά φορτίου από το μη εμπλουτισμένο γραφένιο. Τα εξαιρετικά αντιδραστικά άτομα καλίου μπορούν αντιδρούν εύκολα με την επιφάνεια του γραφενίου για να σχηματίσει ένα οξειδωμένο διεπιφανειακό στρώμα. Τα κατιόντα, που προκύπτουν από την αλληλεπίδραση μεταφοράς φορτίου μεταξύ των ατόμων K και του γραφενίου.

Στο K-GO που παρασκευάστηκε έγινε αναγωγή είτε με HI είτε με N₂H₄ παράγοντας K-RGO_(HI) και K-RGO_(Hyd), αντίστοιχα. Η διαδικασία εμπλουτισμού πραγματοποιήθηκε και με διαφορετική σειρά. Συγκεκριμένα, το GO υπέστη αναγωγή είτε με HI είτε με N₂H₄ παράγοντας σε RGO_(HI) και RGO_(Hyd), αντίστοιχα. Έπειτα ακολούθησε ο εμπλουτισμός με κάλιο, με τελικά προϊόντα αυτής της ακολουθίας πειραμάτων να είναι το RGO_(HI)-K και RGO_(Hyd)-K. Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται αναλυτικά όλα τα παραγόμενα γραφενικά υλικά που παρασκευάστηκαν.

ΟΝΟΜΑ	ΤΡΟΠΟΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ	ΧΗΜΙΚΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕ ΚΟΗ
GO	Τροποποιημένη μέθοδος Hummer's	OXI
RGO _{HI(24h)}	Αναγωγή με HI για 24 ώρες	OXI
RGO _{HI(48h)}	Αναγωγή με HI για 48 ώρες	OXI
RGO _{N₂H₄}	Αναγωγή με N ₂ H ₄	OXI
K-GO	Τροποποιημένη μέθοδος Hummer's ακολουθούμενη από τροποποίηση με ΚΟΗ.	ΝΑΙ
K-RGO _{HI(24h)}	Τροποποίηση με ΚΟΗ ακολουθούμενη από αναγωγή HI για 24 ώρες	ΝΑΙ
K-RGO _{HI(48h)}	Τροποποίηση με ΚΟΗ ακολουθούμενη από αναγωγή HI για 48 ώρες	ΝΑΙ
K-RGO _{N₂H₄}	Τροποποίηση με ΚΟΗ ακολουθούμενη από αναγωγή N ₂ H ₄	ΝΑΙ
RGO _{HI(24h)} -K	Αναγωγή με HI για 24 ώρες ακολουθούμενη από τροποποίηση με ΚΟΗ	ΝΑΙ
RGO _{HI(48h)} -K	Αναγωγή με HI για 48 ώρες ακολουθούμενη από τροποποίηση με ΚΟΗ	ΝΑΙ
RGO _{N₂H₄} -K	Αναγωγή με N ₂ H ₄ ακολουθούμενη από τροποποίηση με ΚΟΗ	ΝΑΙ

Πίνακας 1 Τα δείγματα που παρασκευάστηκαν καθώς και ο τρόπος σύνθεσης τους.

3.3 Προετοιμασία αιωρημάτων των γραφενικών παραγώγων για εφαρμογή σε φωτοβολταϊκά περοβσκήτη



Εικόνα 57 Τα RGO_(HI), RGO_(Hyd), K-RGO_(HI) και K-RGO_(Hyd) σε DCB διαλύτη μετά την φυγοκέντρηση

Για την αξιοποίηση των παραγόμενων γραφενικών υλικών πραγματοποιήθηκε η αποφλοίωση τους με την χρήση Probe για 1,5 ώρα. Παρασκευάστηκε εναιώρημα γραφενικών υλικών με συγκεντρώσεις 0,5mg/ml σε διαλύτες διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF), διμεθυλοσουλφοξείδιο (DMSO) και 1,2-διχλωροβενζόλιο (DCB). Ως εκ τούτου, η επιλογή ενός κατάλληλου διαλύτη είναι σημαντική διαδικασία για την κατασκευή αποδοτικών και σταθερών PSC. Η εισαγωγή απρωτικών διαλυτών όπως το DMSO, το DMF βελτιώνει σημαντικά τη μορφολογία δεδομένου ότι οι απρωτικοί πολικοί διαλύτες δεν είναι ικανοί να δημιουργήσουν δεσμούς υδρογόνου, μπορούν να διαλύσουν αποτελεσματικά μόνο κατιόντα.

Ακολούθησε φυγοκέντρηση για 10 λεπτά στα 9000rpm για την απομάκρυνση των βαρίων νιφάδων που δεν έχουν διασπαρθεί. Η επιλογή των διαλυτών DMF, DCB και DMSO δημιουργούν σταθερά διαλύματα. Οι προαναφερθέντες οργανικοί διαλύτες αποτελούν ιδανική επιλογή για την διασπορά υλικών με βάση το γραφένιο. (Εικόνα 61).

Για τον υπολογισμό της τελικής συγκεντρώσεις που περιέχει το εναιώρημα, πραγματοποιείται μέσω εξάτμισης. Τοποθετείται γνωστή ποσότητα διαλύματος σε vial γνωστού βάρους, αυτό το vial αφήνεται σε θερμοκρασία για αρκετές μέρες μέχρι να εξατμιστεί ο διαλύτης, η θερμοκρασία δεν τοποθετείται σε πολύ υψηλή θερμοκρασία καθώς μπορεί να υποστούν θερμική αναγωγή. Μετά την ολική εξάτμιση, το δείγμα ζυγίζεται και υπολογίζεται τελικά η συγκέντρωση. Στον Πίνακα 2 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων.

	DMF	DCB	DMSO
RGO(HI)	0.48mg/ml	0.14mg/ml	
K-RGO(HI)	Κακή διασπορά	0.27mg/ml	0.22mg/ml
RGO(Hyd)	0.23mg/ml	0.14mg/ml	
K-RGO(Hyd)	Κακή διασπορά	0.21mg/ml	0.55mg/ml

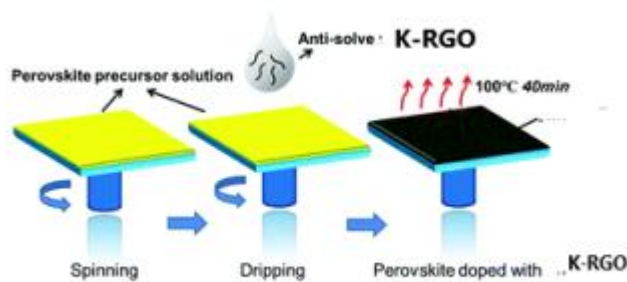
Πίνακας 2 Υπολογισμός συγκέντρωσης μετά από την αποφλοίωση για χρήση σε φωτοβολταϊκές διατάξεις.

3.4 Ενσωμάτωση χημικά τροποποιημένου γραφενικού παραγωγού σε περοβσικιτικά φωτοβολταϊκά

Τα PSC έχουν υποστεί διάφορες διαρθρωτικές εξελίξεις για την βελτιστοποίηση της απόδοσης τους. Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων όπως φαίνεται και στην Εικόνα 44 . Περιλαμβάνει το οξείδιο του κασσιτέρου με πρόσμειξη φθορίου (FTO) ως ηλεκτρόδιο (κάθοδος), ένα συμπαγές στρώμα TiO_2 , ένα μεσοπορώδες στρώμα TiO_2 , το ενεργό στρώμα περοβσικίτη και ένα ηλεκτρόδιο άνθρακα (άνοδος). Η διαφορά στις δύο διατάξεις που παρουσιάζονται είναι ότι στην πρώτη διάταξη χρησιμοποιήθηκε το K-RGO ως αντιδιαλυτής ενώ στην δεύτερη διάταξη ως στρώμα παθητικοποίησης.

Τα παραγόμενα RGO και K-RGO που υπέστησαν αναγωγή είτε HI(48h) είτε με N_2H_4 χρησιμοποιήθηκαν ξεχωριστά το καθένα ως αντι-διαλύτης φμε DCB και ενσωματώθηκαν με μια μέθοδο εναπόθεσης ενός σταδίου που προκαλεί ταχεία κρυστάλλωση με χρήση αντι-διαλύτη.

Αρχικά, επιστρώθηκε το υπόστρωμα με πρόδρομο διάλυμα περοβσικίτη με την μέθοδο επίστρωση δια περιστροφής (Spin coating), και ακολούθησε άμεση έκθεση στον αντι-διαλύτη όπου πραγματοποιήθηκε ταχεία εξάτμιση του διαλύτη. Ο αντι-διαλύτης εκχύλισε τον αρχικό μείγμα διαλυτών (DMF και DMSO) γρήγορα με αποτέλεσμα να δημιουργούνται πυκνά και ομοιόμορφα υμένια περοβσικίτη. Αν και αυτές οι διαδικασίες διευκολύνουν την κρυστάλλωση και δημιουργούν καλύτερη μορφολογία στο υμένιο, η ποιότητα απόδοσης των υμενίων και του περοβσικίτη εξακολουθεί να ποικίλλει σημαντικά ανάλογα με τον πρόσθετο χρόνο και την ποσότητα του αντι-διαλύτη. Τέλος, ολοκληρώνεται η κρυστάλλωση με θερμική ανόπτηση. Η συγκεκριμένη μέθοδος επιτρέπει την δημιουργία υμενίων περοβσικίτη με μεγάλους κόκκους κρυστάλλων, έχοντας ομοιόμορφη κάλυψη στο υπόστρωμα σε σύγκριση με τη συμβατική διαδικασία.

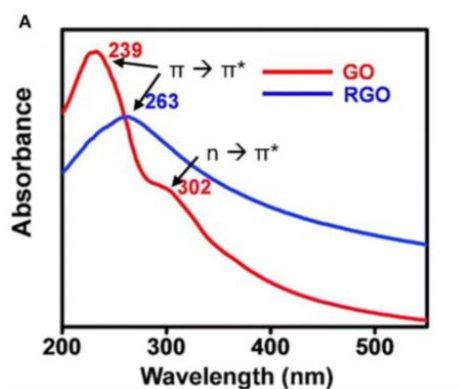


Εικόνα 58 Διαδικασία εναπόθεσης αντι-διαλύτη

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

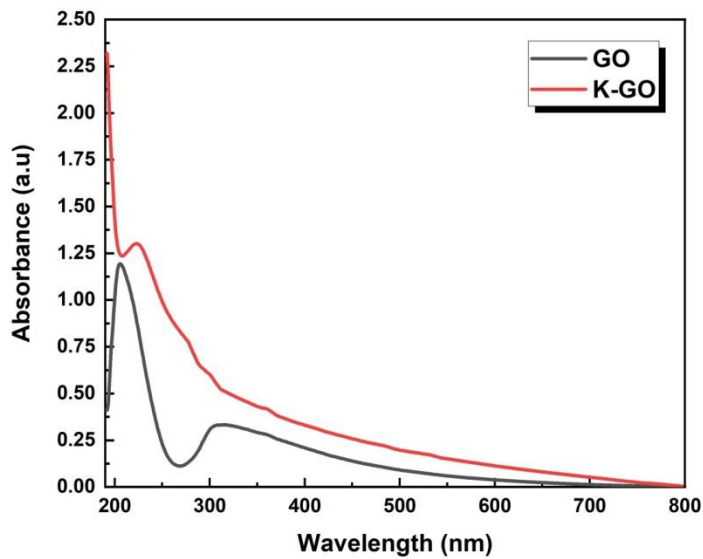
4.1 UV-Vis

Η οπτική απορρόφηση του GO και RGO επηρεάζονται από πολλούς παράγοντες όπως ο βαθμός αναγωγής, το πάχος της μεμβράνης και η συγκέντρωση του διαλύματος. Η απορρόφηση του GO εμφανίζει κορυφή στην περιοχή UV στα 239 nm, η οποία αποδίδεται στις $\pi-\pi^*$ μεταβάσεις των αρωματικών δεσμών ($C=C$), επίσης εμφανίζεται ένας ευρύς ώμος κοντά στα 300 nm που αποδίδεται στις μεταπτώσεις $n-\pi^*$ και οφείλεται στις λειτουργικές ομάδες κετονών ($C=O$). Με την αναγωγή του GO, η κορυφή μέγιστης απορρόφησης μετατοπίζεται κοντά στα 263 nm και η συνολική απορρόφηση αυξάνεται για μήκη κύματος μεγαλύτερα από 230 nm (Εικόνα 59). Κατά την αναγωγή του GO, υπάρχει αυξημένη πυκνότητα π -ηλεκτρονίων και η αποκατάσταση της διάταξης άνθρακα sp^2 κατά αναγωγή, είναι οι λόγοι που πραγματοποιείται μετατόπιση [66,67].



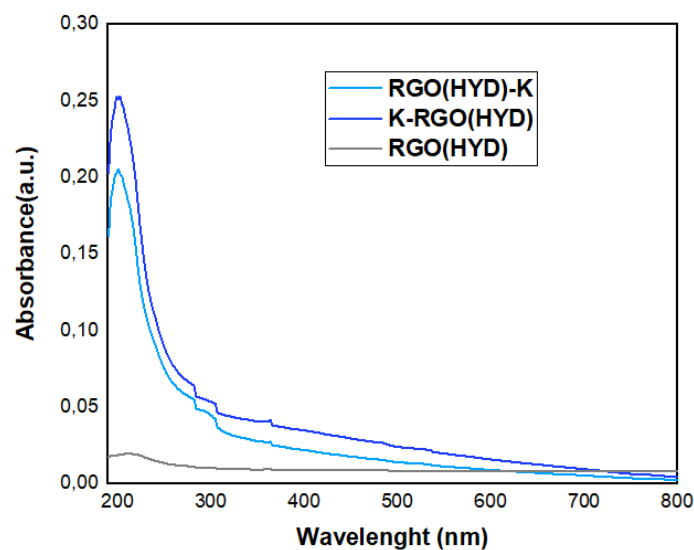
Εικόνα 59 Φάσματα απορρόφησης GO και RGO.

Συμφώνα με την βιβλιογραφία η κορυφή της μέγιστης απορρόφησης του GO θα έπρεπε να εμφανίζεται σε μεγαλύτερο μήκος κύματος, ωστόσο παρατηρούμε να εμφανίζεται στα 215nm. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι το πρωτόκολλο σύνθεσης GO που ακολουθήθηκε σε την παρούσα εργασία είχε διαφορές με τα πρωτόκολλα της βιβλιογραφίας με αποτέλεσμα η χημική σύσταση του τελικού προϊόντος να παρουσιάζει διαφορές με τα αντίστοιχα της βιβλιογραφίας. Συγκεκριμένα, το GO που συντέθηκε στην παρούσα εργασία απορροφάει σε χαμηλότερο μήκος κύματος (blue shift), γεγονός το οποίο είναι ένδειξη υψηλότερης περιεκτικότητας σε άτομα οξυγόνου. Δεδομένου αυτού τα φάσματα που ελήφθησαν είχαν σαν αρχικό υλικό το GO και σε όλες τα κορυφές παρατηρείται μια μετατόπιση σε μικρότερα μήκη κύματος.



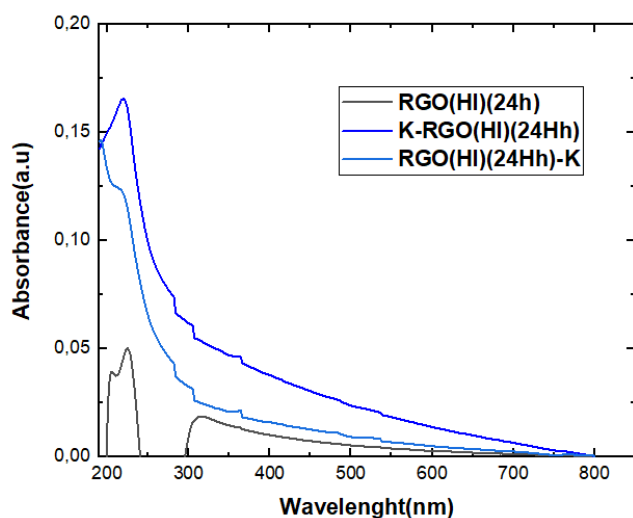
Εικόνα 60 Φάσμα απορρόφησης GO και K-GO

Στην περίπτωση του KGO, κατά τον εμπλουτισμό με κάλιο, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία υπάρχει ταυτόχρονη απομάκρυνση οξυγόνων από το ανθρακικό πλέγμα. Ενδεχομένως η μετατόπιση να οφείλεται σε μετάβαση ηλεκτρονίων μεταξύ των ατόμων του άνθρακα και του καλίου. Αυτό εξηγείται από την εισαγωγή ενεργειακής ζώνης που σχετίζεται με το Κάλιο μετατοπίζοντας τα επίπεδα ενέργειας των μεταβάσεων. Ο εμπλουτισμός με κάλιο εισάγει επιπλέον τροχιακό προκαλώντας αλλαγή στη μετάβαση ηλεκτρονίων. Με αυτό τον τρόπο παρατηρούμε απορρόφηση σε υψηλότερα μήκη κύματος (Εικόνα 60), κάτι το οποίο είναι σε συμφωνία με τα δεδομένα της βιβλιογραφίας.



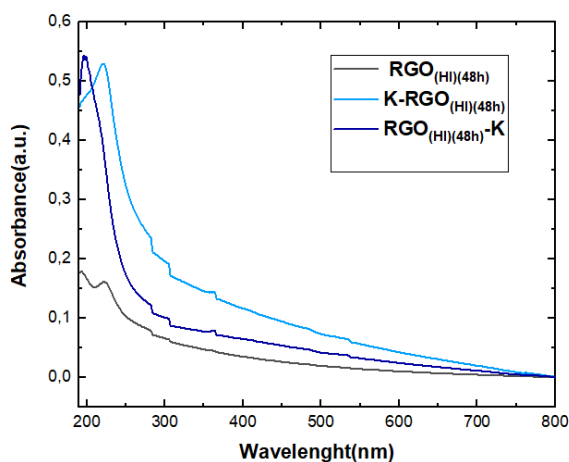
Εικόνα 61 Φάσμα απορρόφησης $RGO_{(Hyd)}$, $K-RGO_{(Hyd)}$ και $RGO_{(Hyd)-K}$

Με την τροποποίηση του RGO_{HYD} με KOH (Εικόνα 61), παράγονται τα δείγματα $\text{RGO}_{\text{(HYD)}}\text{-K}$ και $\text{K-RGO}_{\text{(HYD)}}$, τα οποία απορροφούν σε χαμηλότερα μήκη κύματος (blue shifted) (Εικόνα 61). Τα φάσματα απορρόφησης τους συγκριτικά με το φάσμα του GO , μετατοπίστηκαν σε υψηλότερα μήκη κύματος επειδή πραγματοποιήθηκε αναγωγή, ωστόσο λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας του GO σε άτομα οξυγόνου, η αναγωγή με N_2H_4 μετατόπισε ελαφρώς τα φάσματα. Στην περίπτωση του $\text{K-RGO}_{\text{(HYD)}}$ παρατηρείται η μεγαλύτερη μετατόπιση, διαπιστώνοντας ότι η αναγωγή έχει επιτευχθεί σε μεγαλύτερο βαθμό.



Εικόνα 62 Φάσμα απορρόφησης $\text{RGO}_{\text{(HI)(24h)}}$, $\text{K-RGO}_{\text{(HI)(24h)}}$ και $\text{RGO}_{\text{(HI)(24h)-K}$

Στην περίπτωση τροποποίησης του $\text{RGO}_{\text{(HI)(24h)}}$ με KOH (Εικόνα 62), τα παραγόμενα δείγματα που προκύπτουν είναι $\text{K-RGO}_{\text{(HI)(24h)}}$ και $\text{RGO}_{\text{(HI)(24h)-K}$ όπου απορροφούν και αυτά σε χαμηλότερα μήκη κύματος (blue shifted) (Εικόνα 61). Στην περίπτωση του $\text{K-RGO}_{\text{(HI)(24h)}}$ η αναγωγή φαίνεται να έχει οδηγήσει σε σημαντική απώλεια ομάδων οξυγόνου, που γίνεται αντιληπτό από την μετατόπιση του φάσματος. Στην περίπτωση του $\text{K-RGO}_{\text{(HYD)}}$ δεν παρατηρείτε μεγάλη μετατόπιση, διαπιστώνοντας ότι η αναγωγή δεν έχει επιτευχθεί σε μεγαλύτερο βαθμό.



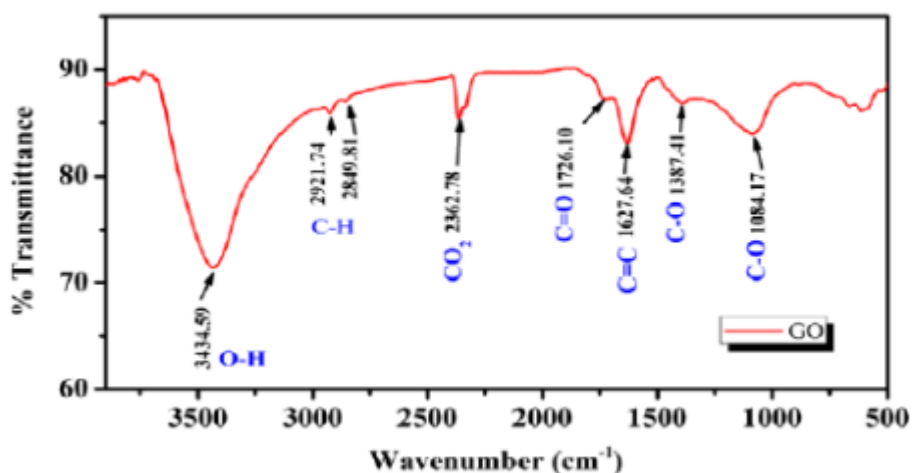
Εικόνα 63 Φάσμα απορρόφησης $\text{RGO}_{\text{(HI)(48h)}}$, $\text{K-RGO}_{\text{(HI)(48h)}}$ και $\text{RGO}_{\text{(HI)(48h)-K}$

Τέλος, με την τροποποίηση του $\text{RGO}_{(\text{HI})(48\text{h})}$, με KOH (Εικόνα 63) προκύπτουν τα $\text{K-RGO}_{(\text{HI})(48\text{h})}$ και $\text{RGO}_{(\text{HI})(48\text{h})}\text{-K}$, όπως και όλα τα υπόλοιπα δείγματα που πραγματοποιήθηκε η σύνθεση τους από το GO που έχει υψηλότερη περιεκτικότητα σε άτομα οξυγόνου με αποτέλεσμα να απορροφούν και αυτά σε χαμηλότερα μήκη κύματος (blue shifted). Στην περίπτωση του $\text{K-RGO}_{(\text{HI})(48\text{h})}$ η αναγωγή φαίνεται να έχει οδηγήσει σε σημαντική απώλεια ομάδων οξυγόνου, καθώς το φάσμα μετατοπίστηκε σε υψηλότερά μήκη κύματος. Στην περίπτωση του και $\text{RGO}_{(\text{HI})(48\text{h})}\text{-K}$ δεν παρατηρείται μεγάλη μετατόπιση, με αποτέλεσμα το μήκος κύματος να διαφέρει ελάχιστα με το μήκος κύματος του GO , διαπιστώνοντας ότι η αναγωγή δεν έχει επιτευχθεί σε μεγαλύτερο βαθμό, ενώ το φάσμα $\text{RGO}_{(\text{HI})(48\text{h})}$ δείχνει να έχει υποστεί αναγωγή που. Με αυτό τον τρόπο οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι οι ομάδες που συμμετέχουν στο χημικό εμπλουτισμό πιθανόν να προστατεύουν τις ομάδες οξυγόνου ώστε να μην γίνεται σε μεγάλο βαθμό η ανάγωγή και να μην υπάρχει μεγάλη απώλεια οξυγόνων.

4.2 FT-IR

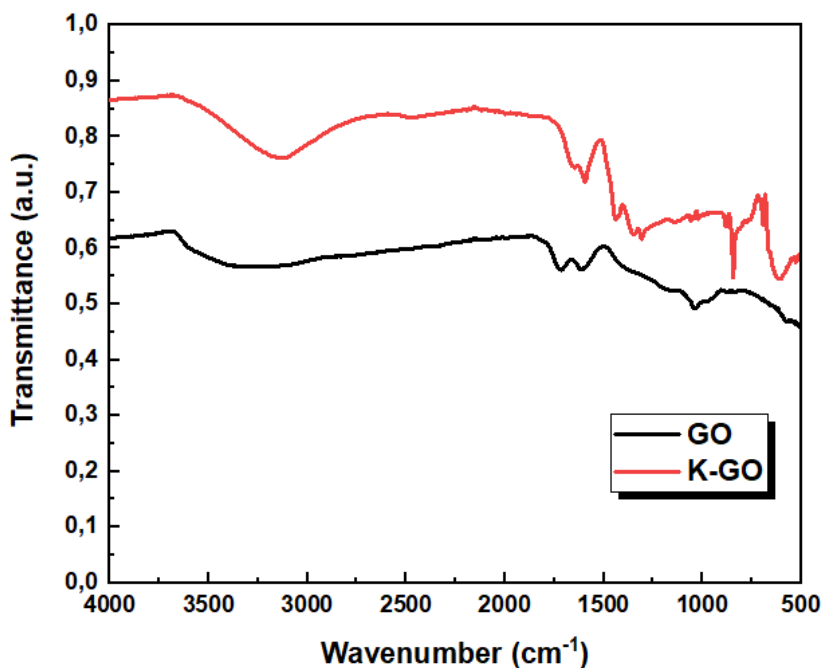
Η φασματοσκοπία FT-IR είναι μία από τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται για τον χαρακτηρισμό του οξειδίου του γραφενίου. Οι ομάδες οξυγόνου που υπάρχουν στο οξείδιο γραφίτη, με την μορφή υδροξυλίου, καρβονυλίου, καρβοξυλομάδες και δακτύλιοι εποξειδίου είναι δραστικές στην περιοχή IR και έτσι μπορούν να ανιχνευθούν χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία FT-IR.

Η φασματοσκοπία FT-IR αποτελεί μία γρήγορη μέθοδο ταυτοποίησης των λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια του οξειδίου του γραφενίου. Σε ένα τυπικό φάσμα FT-IR του οξειδίου του γραφενίου (Εικόνα 64) στην περιοχή $3.600\text{--}2.400\text{ cm}^{-1}$, διακρίνεται μία ευρεία κορυφή η οποία οφείλεται σε δεσμούς O-H . Αυτοί οι δεσμοί, μπορούν να αποδοθούν είτε σε τριτοταγείς αλκοόλες του οξειδίου του γραφενίου, είτε σε μόρια νερού που έχουν προσκολληθεί στη δομή του. Οι ύπαρξη κορυφών στα 1.726 cm^{-1} και 1.627 cm^{-1} αποτελεί σημαντική ένδειξη, καθώς η πρώτη κορυφή αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης των δεσμών C=O , όπου αποδίδονται στις καρβονυλικές ομάδες, συμπεριλαμβανομένων των κετονών και των αλδευδών, ενώ η δεύτερη κορυφή στη δόνηση τάσης των διπλών δεσμών C=C των γραφιτικών περιοχών του οξειδίου του γραφενίου. Επιπλέον στην περιοχή του δακτυλικού αποτυπώματος παρουσιάζονται δύο κορυφές στα 1.387 cm^{-1} και 1.084 cm^{-1} , είναι χαρακτηριστικά της καρβοξυλικής C-O παραμόρφωσης και αλκοξυλίου C-O τάσης, αντίστοιχα.



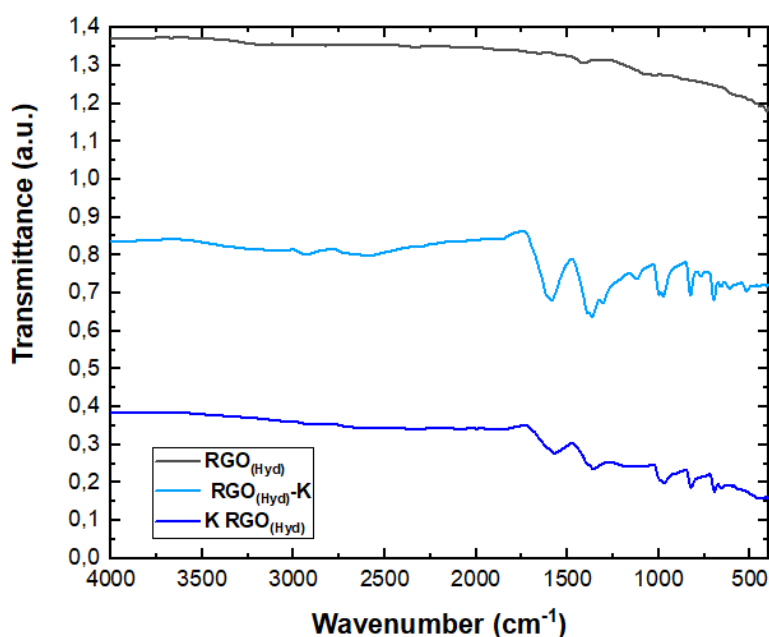
Εικόνα 64 Φάσμα FT-IR για το GO.

Όπως φαίνεται από τα φάσματα FT-IR του GO και K-GO (Εικόνα 65), στην περίπτωση του K-GO οι κορυφές που αντιστοιχούν σε οξυγονούχες ομάδες εμφανίζονται με χαμηλότερες εντάσεις συγκριτικά με εκείνες του GO, υποδηλώνοντας αφαίρεση κάποιων λειτουργικών ομάδων με την διαδικασία εμπλουτισμού με KOH. Ωστόσο, αυτά τα δείγματα υλικών γραφενίου εξακολουθούν να έχουν κάποιες επιφανειακές λειτουργικές ομάδες, οι κορυφές των οποίων παρατηρήθηκαν στους 3.400, 1.720 και 1.600 cm^{-1} υποδηλώνοντας την ύπαρξη ομάδων -OH, C = O και C = C, αντίστοιχα. Ενώ η κορυφές που οφείλονται στην ύπαρξη C -O δεν εμφανίστηκαν.



Εικόνα 65 Φάσμα FT-IR του GO και K-GO

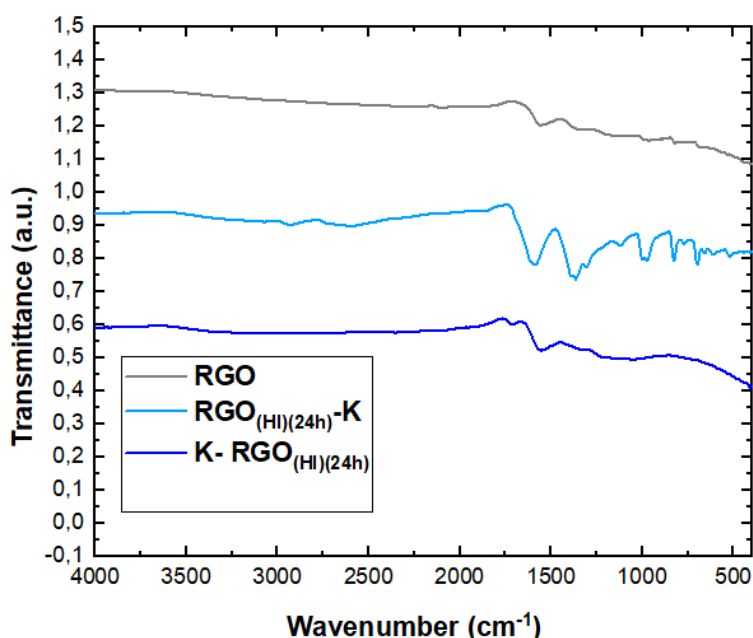
Στο φάσμα FT-IR του RGO που έχουν υποστεί αναγωγή με N_2H_4 και έχουν εμπλουτιστεί με υδροξείδιο του καλίου (Εικόνα 66). Από το φάσμα του RGO_{Hyd} διαπιστώνουμε ότι έχει γίνει αναγωγή σε μεγάλο ποσοστό καθώς εντάσεις των κορυφών που αντιστοιχούν σε λειτουργικές ομάδες οξυγόνου είναι πολύ χαμηλότερες ή δεν εμφανίζονται καθόλου συγκριτικά με αυτές του GO, υποδηλώνοντας αποτελεσματική αφαίρεση των λειτουργικών ομάδων με N_2H_4 . Ωστόσο, τα δείγματα $K-RGO_{Hyd}$ και $RGO_{N_2H_4-K}$ εξακολουθούν να έχουν κάποιες επιφανειακές λειτουργικές ομάδες, των οποίων οι κορυφές εμφανίζονται κοντά στους 1.400 και 1.100 cm^{-1} που δηλώνει την ύπαρξη ομάδων C-O. Η εμφάνιση μιας επιπλέον κορυφής κοντά στους 1.700 cm^{-1} πιθανόν οφείλεται στον εμπλουτισμό του καλίου στα γραφενικά παράγωγα. Τα εμπλουτισμένα προϊόντα είναι πλούσια σε λειτουργικές ομάδες και με την αλληλεπίδραση του π-π συζευγμένων τροχιακών έχουν πιο μεγάλη επιφάνεια. Το $K-RGO_{Hyd}$ εμφανίζει μια επιπλέον φασματική κορυφή κοντά στους 1.200 cm^{-1} δηλώνει την παρουσία λειτουργικού οξυγόνου. Επίσης μεγάλη διάφορα υπάρχει στην ένταση των δειγμάτων $K-RGO_{Hyd}$ και $RGO_{N_2H_4-K}$ καθώς στο δεύτερο διαπιστώνουμε εντονότερες κορυφές, γεγονός που σε συνδυασμό με την επιπλέον κορυφή καταλαβαίνουμε ότι ο η αναγωγή δεν έχει πραγματοποιηθεί σε μεγάλο βαθμό. Επιπλέον στο RGO_{Hyd-K} η εντονότερη κορυφή στους 1700 cm^{-1} ενδεχομένως οφείλεται ότι έχει περισσότερα άτομα καλίου από το $K-RGO_{Hyd}$.



Εικόνα 66 Φάσμα FT-IR του RGO με N_2H_4 εμπλουτισμένα με Κάλιο

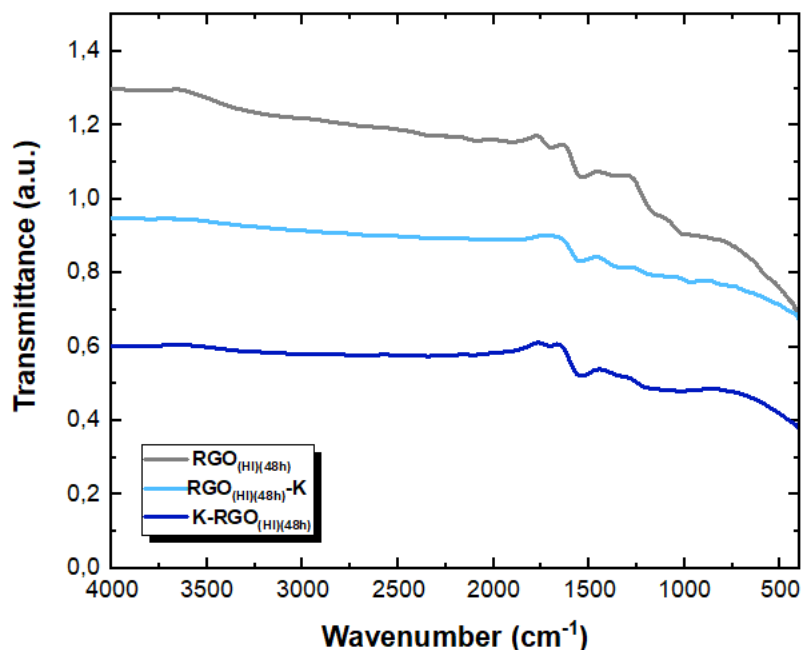
Από την αναγωγή του GO με HI είναι προφανές από το φάσμα FT-IR $RGO(HI)$, ότι οι λειτουργικές ομάδες οξυγόνου έχουν μειωθεί κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, με αποτέλεσμα να μην εμφανίζονται όλες οι κορυφές σε αυτό. Επιπλέον η κορυφή δόνησης C-C έχει επίσης μειωθεί. Αυτό οφείλεται στο σπάσιμο του δεσμού C-C και στη δημιουργία οπών στο γραφικό πλέγμα.

Στο φάσμα που η αναγωγή έχει πραγματοποιηθεί για 24 ώρες (Εικόνα 67) παρατηρούμε ότι η αναγωγή του $\text{RGO}_{\text{HI}(24\text{h})}$ έγινε σε μεγάλο ποσοστό καθώς οι εντάσεις των κορυφών είναι πολύ ασθενείς, υποδηλώνοντας αποτελεσματική αφαίρεση των λειτουργικών ομάδων με την χρήση HI, όπου αποτελεί ένα ισχυρό αναγωγικό μέσο. Το $\text{RGO}_{\text{HI}(24\text{h})}$ εμφανίζει κοντά στους 1.730 , 1.400 και 1.000cm^{-1} για υπολειμματικές ομάδες C=O και C –O. Το $\text{K-RGO}_{\text{HI}(24\text{h})}$ εμφανίζει μια κορυφή κοντά στους 1700cm^{-1} η οποία πιθανόν να οφείλεται στον εμπλουτισμό με κάλιο, ωστόσο υπάρχει το ενδεχόμενο να είναι λόγω της ύπαρξης C=O. Το $\text{RGO}_{\text{HI}(24\text{h})}$ –K παρουσιάζει περισσότερες και εντονότερες κορυφές στο φάσμα, οι οποίες αντιστοιχούν σε λειτουργικές ομάδες οξυγόνου. Οι κορυφές που εμφανίζονται κοντά στους 1.400 και 1.000cm^{-1} επιβεβαιώνει την παρουσία υπολειπόμενων ομάδων οξυγόνου με την μορφή C=O και C –O. Η εμφάνιση μιας επιπλέον κορυφής κοντά στους 1700cm^{-1} πιθανόν οφείλεται στον εμπλουτισμό του καλίου ή όπως και στην περίπτωση του $\text{K-RGO}_{\text{HI}(24\text{h})}$ λόγω της ύπαρξης C=O.



Εικόνα 67 Φάσμα FT-IR του RGO με HI 24h και εμπλουτισμός με Κάλιο

Στο φάσμα (Εικόνα 68) η αναγωγή πραγματοποιείται για 48 ώρες, στο φάσμα $\text{RGO}_{\text{HI}(48\text{h})}$ είναι εμφανής η αφαίρεση των λειτουργικών ομάδων οξυγόνου. Το $\text{RGO}_{\text{HI}(48\text{h})}$ εμφανίζει κορυφές κοντά στους 1730 , 1400 και 1.00cm^{-1} για ομάδες C=O και C –O. Το $\text{K-RGO}_{\text{HI}(48\text{h})}$ καθώς και το $\text{RGO}_{\text{HI}(48\text{h})}$ -K εμφανίζουν μια κορυφή κοντά στους 1700cm^{-1} πιθανόν να οφείλεται από τον εμπλουτισμό του καλίου, ωστόσο υπάρχει το ενδεχόμενο να είναι λόγω της ύπαρξης C=O. Η αναγωγή σε αυτή την περίπτωση έχει πραγματοποιηθεί σε μεγαλύτερο βαθμό, δηλαδή έχουν αφαιρεθεί περισσότερες ομάδες οξυγόνου από τα δείγματα.



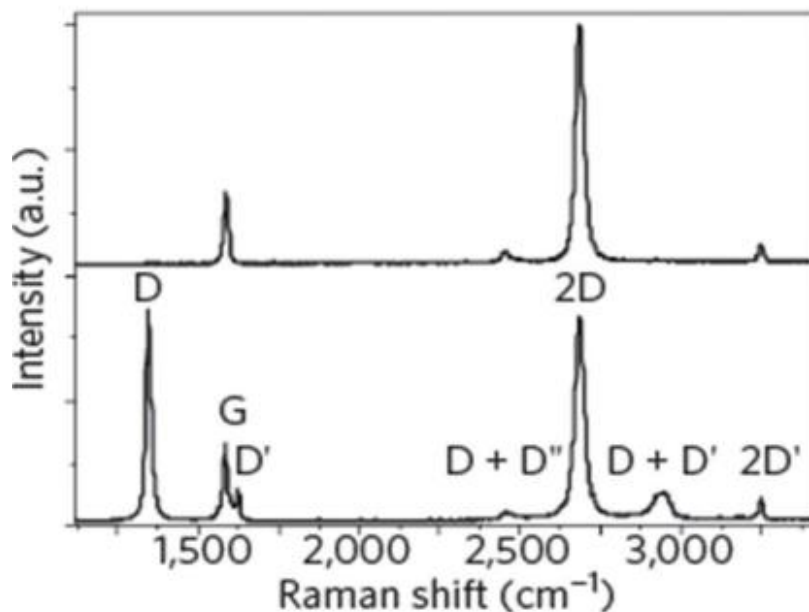
Εικόνα 68 Φάσμα FT-IR RGO με HI 48h και εμπλουτισμός με Κάλιο

4.3 Raman

Η φασματοσκοπία Raman, είναι επομένως ικανή, να χαρακτηρίσει διάφορους τύπους νανοδομών άνθρακα με sp^2 υβριδισμό και να δώσει πληροφορίες για τις μεταβολές της δομής του GO κατά την αναγωγή του και την ενσωμάτωση στην επιφάνειά του διαφόρων νανοσωματιδίων. Από ένα φάσμα σκέδασης Raman μπορούν να αντληθούν πληροφορίες όσον αφορά στις δονήσεις, στις περιστροφές και σε άλλες ενδομοριακές μεταβάσεις. Στο φάσμα Raman του γραφενίου υπάρχουν τρεις χαρακτηριστικές κορυφές:

- Η κορυφή D (περίπου 1355 cm^{-1})
- Κορυφή G (περίπου 1582 cm^{-1}) και
- ζώνη 2D (περίπου $2500\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$)

Η κορυφή G οφείλεται στη διπλά εκφυλισμένη λειτουργία κέντρου ζώνης E_{2g} και προέρχεται από από τη διαδικασία πρώτης τάξης σκέδασης Raman του sp^2 άνθρακα. Είναι η κύρια κορυφή του γραφενίου, αποδίδεται στην έκταση των ατόμων άνθρακα του εσωτερικού δεσμού του sp^2 [70].



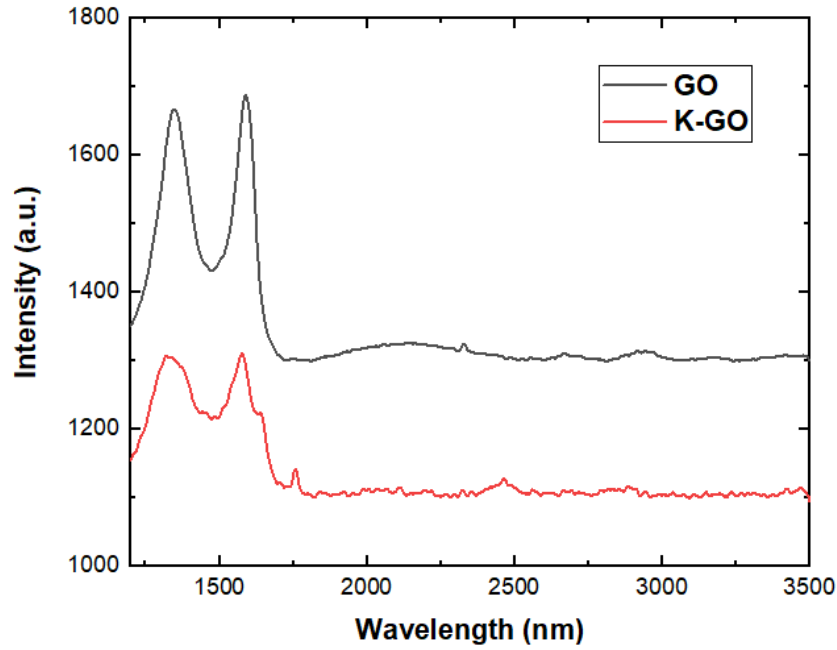
Εικόνα 69 Φάσματα Raman για το GO

Σε ένα φάσμα Raman για γραφενικό παράγωγο, η κορυφή G αντιστοιχεί στη λειτουργία E_{2g} με χαρακτηριστικά της σύνδεση sp^2 , ενώ η ζώνη D αποδίδεται στα ελαττώματα και διαταραγμένη φύση των φύλλων γραφενίου. Η κορυφή D προέρχεται από τη δεύτερη τάξη σκέδασης Raman και είναι το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό του sp^3 υβριδοποιημένου άνθρακα. Επομένως, η κορυφή D οφείλεται στις ατέλειες των γραφενικών υλικών. Η πυκνότητα των ατελειών στο γραφένιο μπορεί να βρεθεί από τον λόγο έντασης της κορυφής D προς την ένταση της κορυφής G (I_D/I_G) και χρησιμοποιείται ευρέως για την αξιολόγηση της ποιότητας καθώς και το βαθμό ομοιοπολικής χημικής τροποποίησης του γραφενίου.

Η 2D κορυφή προέρχεται επίσης από τη διαδικασία σκέδασης Raman δεύτερης τάξης. Η κορυφή 2D σχετίζεται με την αλληλεπίδραση μεταξύ στρωμάτων γραφενίου, επομένως ο λόγος έντασης της κορυφής 2D προς την ένταση της κορυφής G (I_{2D}/I_G) χρησιμοποιείται συνήθως για την κατά προσέγγιση εκτίμηση του αριθμού στρωμάτων γραφενίου. Εάν η αναλογία εντάσεων I_{2D}/I_G είναι πάνω από 2 δείχνει το γραφένιο μονής στρώσης.

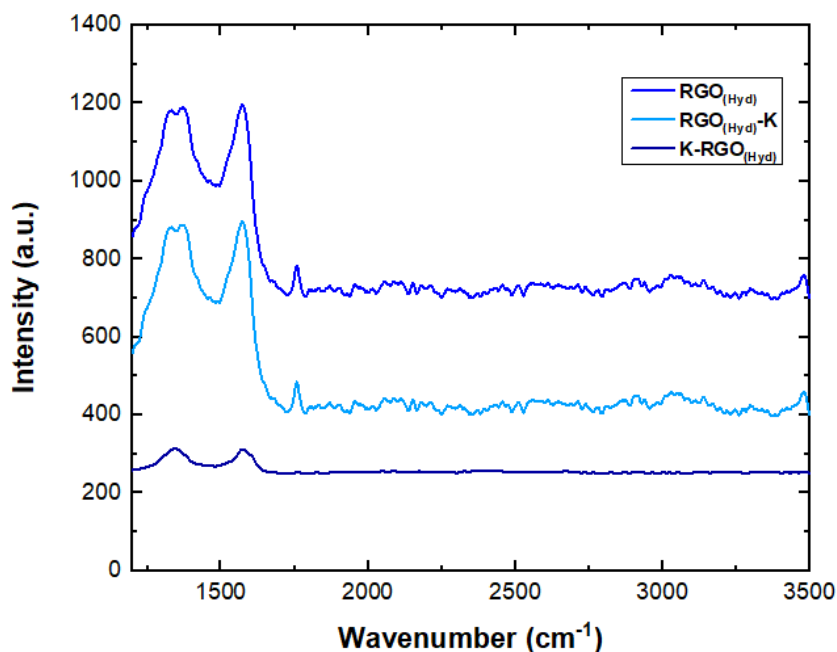
Η 2D κορυφή του μονοστρωματικού γραφενίου είναι μια συμμετρική μονή κορυφή, ενώ η 2D κορυφή γραφενίου διπλού στρώματος ή γραφενίου λίγων στρωμάτων συνήθως περιλαμβάνει τη σύζευξη πολλαπλών κορυφών και είναι διακριτό όταν ο αριθμός των στρωμάτων είναι μικρότερος από 5.

Ο εμπλουτισμός του γραφενίου θα οδηγήσει σε σημαντική αλλαγή της θέσης της κορυφής και η ένταση της 2D κορυφής θα μεταβληθεί ανάλογα με το βαθμό χημικής τροποποίησης [70].



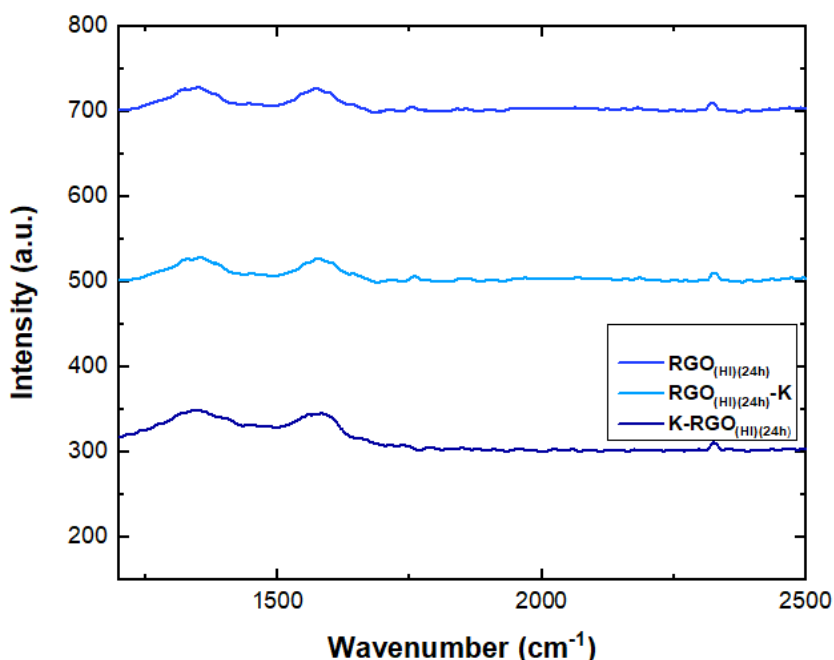
Εικόνα 70 Φάσμα Raman για το GO και K-GO

Ο εμπλουτισμός με κάλιο απέδωσε μια τιμή πολύ κοντά σε αυτό του GO (Εικόνα 70). Αναλυτικότερα ο λόγος I_D/I_G για το GO και το K-GO είναι 0,90 και 0.95, αντίστοιχα. Μετά τον εμπλουτισμό του GO κάποιες ομάδες οξυγόνου αποσπάστηκαν και κατά αυτό τον τρόπο η μάντα D αυξήθηκε σε περισσότερο από αυτό της ζώνης G υποδηλώνοντας ότι η αντίδραση με τον εμπλουτισμό.



Εικόνα 71 Φάσματα Raman με αναγωγή N_2H_4 και εμπλουτισμό με Κάλιο.

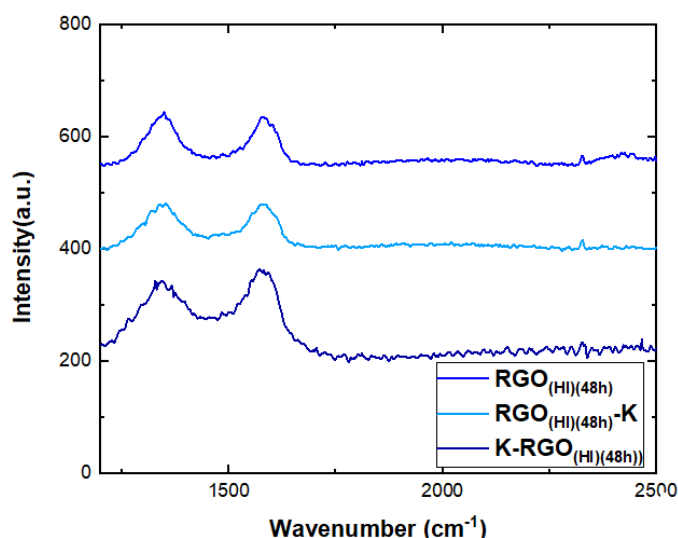
Μετά τη αναγωγή με N_2H_4 παρατηρούμε, ότι η μπάντα D αυξήθηκε περισσότερο από αυτό της ζώνης G ($I_D/I_G=1,1$), υποδηλώνοντας ότι η αντίδραση με υδραζίνη σχημάτισε υψηλότερη αναγωγή και μείωσε τον αριθμό ατελειών στα φύλλα γραφένιου. Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι ο λόγος I_D/I_G του $K-RGO_{Hyd}$ και $RGO_{Hyd}-K$ είναι 0,99 και 0,98 αντίστοιχα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός πως ο εμπλουτισμός προστατεύει κάποιες ομάδες οξυγόνου που δημιουργούν αλληλεπίδραση.



Εικόνα 72 Φάσματα Raman με αναγωγή με HI σε 24h και εμπλουτισμό με Κάλιο

Ο λόγος I_D/I_G του RGO από την αναγωγή του από HI σε διαδικασία 24 ωρών υπολογίστηκε ότι ήταν 1. Η αναγωγή πραγματοποιήθηκε σε μεγαλύτερο βαθμό από ότι αυτή με την N_2H_4 . Μετά τη

αναγωγή, η κορυφή D αυξήθηκε περισσότερο από αυτή της κορυφής G σχηματίζοντας υψηλότερο βαθμό αναγωγής και μικρότερο αριθμό ελαττωμάτων πάνω από το γραφένικά φύλλα. Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι ο λόγος I_D/I_G του K-RGO_(HI) και RGO_(HI)-K είναι 1,05 και 1,03 αντίστοιχα.



Εικόνα 73 Φάσμα Raman με αναγωγή HI σε 48h και εμπλουτισμό με Κάλιο

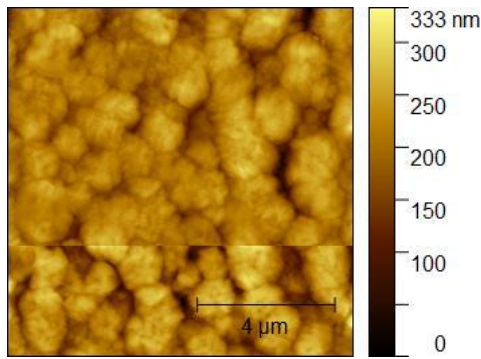
Από την αναγωγή του GO από HI σε διαδικασία 48 ωρών ο λόγος I_D/I_G του RGO βρέθηκε 1,0 ενώ ο λόγος I_D/I_G για τα K-RGO_(HI) και RGO_(HI)-K είναι πολύ είναι 0,96 και 0,99 αντίστοιχα. Διαπιστώνοντας ότι η χρήση καλίου μειώνει τα ελαττώματα στο γραφένιο.

4.4 Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης (AFM)

Η μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM) θεωρείται επίσης ως ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο για τον χαρακτηρισμό του αριθμού στρωμάτων γραφενίου. Το γραφένιο τείνει να ακολουθεί την υποκείμενη μορφολογία του υποστρώματος. Ωστόσο, το AFM μπορεί να παρέχει άμεση πληροφορία της τοπογραφίας του γραφενίου σε ένα συνεχές υπόστρωμα, το οποίο θα μπορούσε να είναι χρήσιμο για το μέλλον της εφαρμογής γραφενίου.

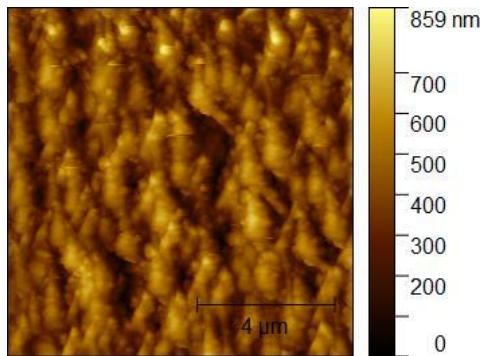
Η μορφολογία, το μέγεθος κόκκου του κρυστάλλου και οι ιδιότητες της επιφανείας του αλογονιδίου στους περοβσκίτες είναι ζωτικής σημασίας για τις επιδόσεις τους. Είναι πολύ σημαντικός ο έλεγχος της ομαλής μορφολογίας με μεγάλους κόκκους και της μείωσης των καταστάσεων παγίδευσης του περοβσκίτη.

Ο εμπλουτισμός KOH του ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου πραγματοποιήθηκε σε αυτή την εργασία με σκοπό τη χρήσης στους περοβσκίτες αλογονιδίων. Ένα ενεργό στρώμα περοβσκίτη αποτελείται από μεγάλους κόκκους κρυστάλλου και ενισχυμένη κρυσταλλικότητα όπως φαίνεται και στην Εικόνα 74 που αποτελεί το στρώμα περοβσκίτη με τον διαλύτη.

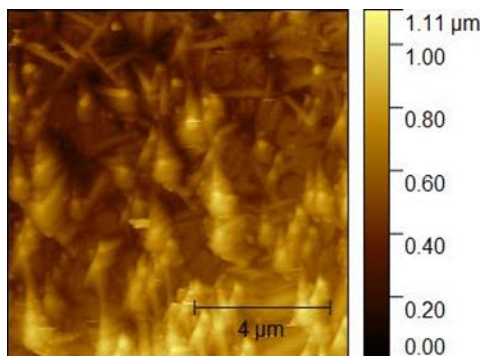


Εικόνα 74 AFM τοπογραφία για MAPbI₃ με διαλύτη

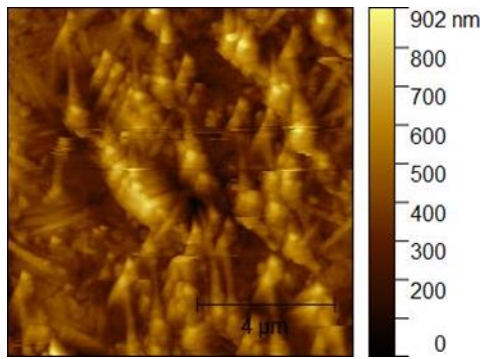
Στις Εικόνες 75 με 78, παρατηρούμε δείγματα MAPbI₃ με εναπόθεση του K-RGO ως στρώμα πάνω από τον περοβσκήτη. Από τις μετρήσεις AFM, διαπιστώθηκε ότι το μέγεθος των κοκκών περοβσκήτη μειώθηκε σε σχέση με το δείγμα αναφοράς καθώς και δημιουργήθηκαν μεγάλα όρια, παράγοντες που θα δημιουργήσουν παγίδες φόρτισης οδηγώντας στον ανασυνδιασμό των ηλεκτρονίων και των οπών. Αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του φωτοπαραγόμενου ρεύματος, μειώνοντας τελικά την συνολική απόδοση.



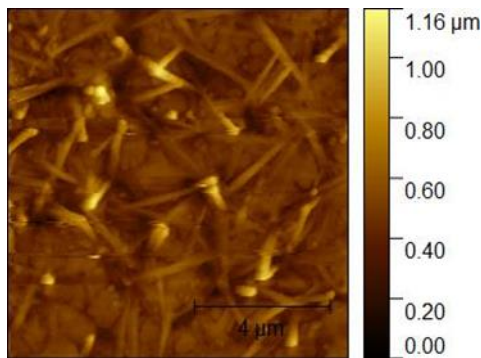
Εικόνα 75 AFM τοπογραφία MAPbI₃ με RGO(HI) ως ενδιάμεσο στρώμα



Εικόνα 76 AFM τοπογραφία MAPbI₃ με RGO(hyd) ως ενδιάμεσο στρώμα



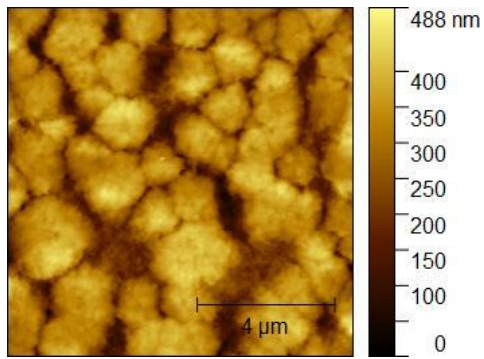
Εικόνα 77 AFM τοπογραφία MAPbI με K-RGO(HI) ως ενδιάμεσο στρώμα



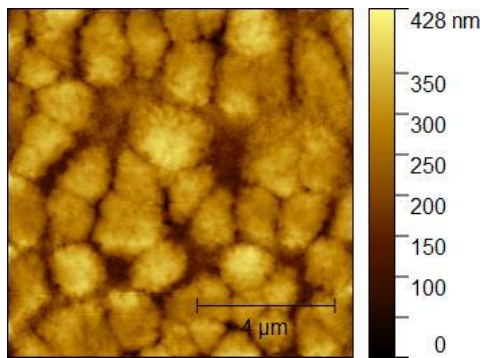
Εικόνα 78 AFM τοπογραφία MAPbI με K-RGO(hyd) ως ενδιάμεσο στρώμα

Στα δείγματα K-RGO που χρησιμοποιήθηκαν ως αντι-διαλύτης από τον χαρακτηρισμό του AFM (Εικόνες 79-82) έδειξαν ότι σχηματίστηκαν μεγαλύτεροι κόκκοι κρυστάλλων και με μικρότερα όρια σε αυτά τα υβριδικά υμένια. Ο αντι-διαλύτης χρησιμοποιείται για την κρυστάλλωση του στρώματος περοβσκίτη, καθώς έχει σημαντικό ρόλο στον σχηματισμό λείων και ομοιόμορφων ενεργών στρωμάτων.

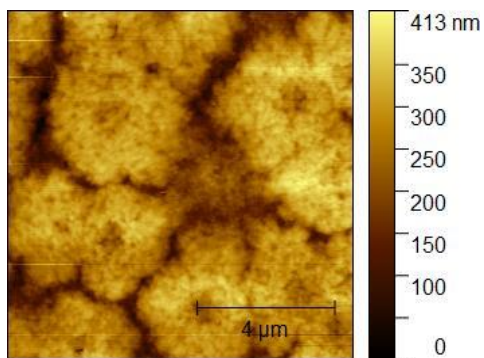
Σε PSC χωρίς HTL, η προσθήκη του αντι-διαλύτη μειώνει τις οπές σε αυτό, ώστε να βελτιώνεται η απόδοση του φωτοβολταϊκού. Από τα δεδομένα του Πίνακα 3 παρατηρούμε ότι στα δείγματα MAPbI με KRGO_{HI} ως αντι-διαλύτης καθώς και το MAPbI με RGO_{hyd} ως αντι-διαλύτης έχει μειωμένη τραχύτητα, μια επιθυμητή ιδιότητα. Το δείγμα με το HI (Εικόνα 81) στην μέτρηση του AFM παρουσιάζει ομοιόμορφη επιφάνεια, με μεγάλο μέγεθος κρυστάλλων, έχοντας τα μικρότερα όρια, όλα τα παραπάνω αποτελούν παράγοντες που το καθιστούν ιδανικό για το ενεργό στρώμα του περοβσκίτη καθώς είναι υπεύθυνο για την απορρόφηση φωτονίων και τη δημιουργία φορτίου μεταφέρει, επομένως και για την απόδοση των φωτοβολταϊκών.



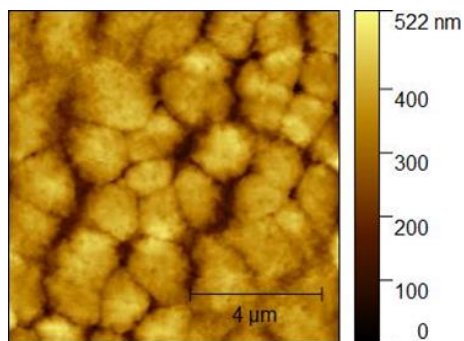
Εικόνα 79 AFM τοπογραφία MAPbI RGO(HI) ως αντι-διαλύτης



Εικόνα 80 AFM τοπογραφία MAPbI με RGO(hyd) ως αντι-διαλύτης



Εικόνα 81 AFM τοπογραφία MAPbI με KRGO(HI) ως αντι-διαλύτης



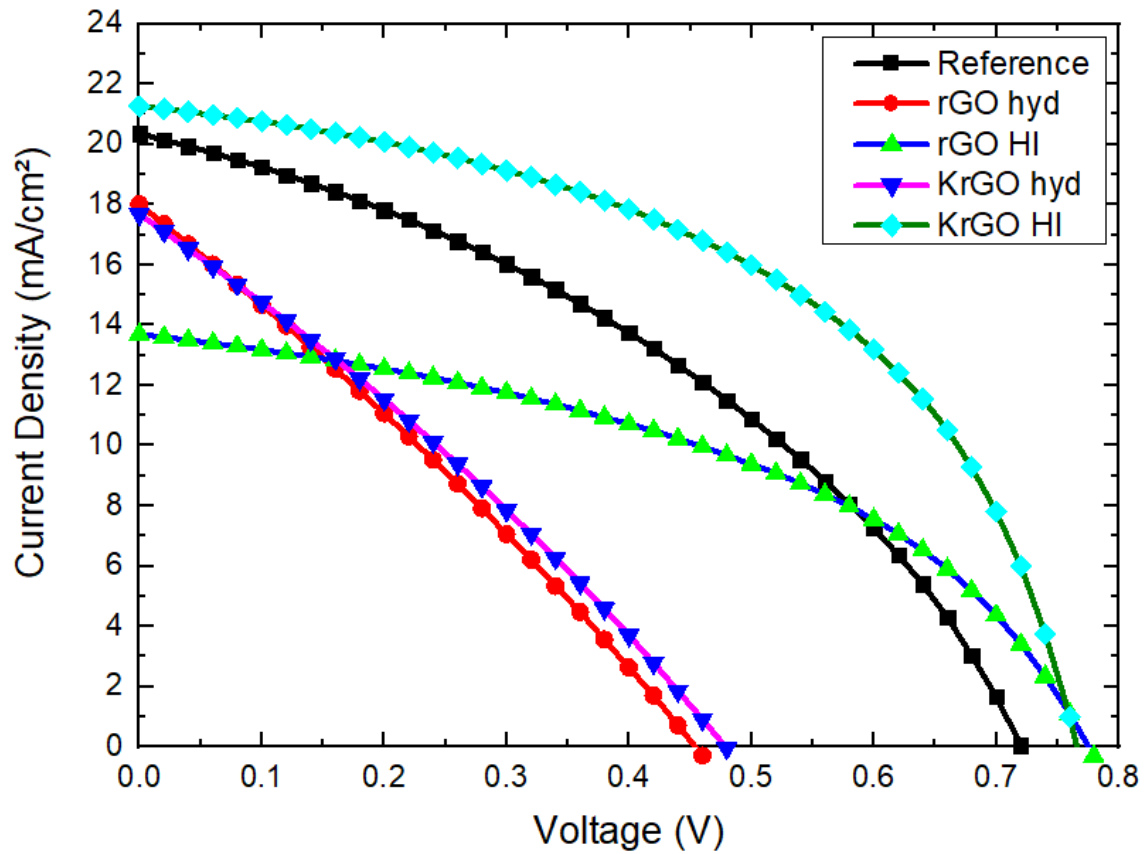
Εικόνα 82 AFM τοπογραφία MAPbI με KRGO(hyd) ως αντι-διαλύτης

Sample	Roughness
MAPbI (ref.)	38.97 nm
MAPbI με K-RGO _{(HI)(48h)}	120.7 nm
MAPbI με KRGO _{(HI)(48h)} ως αντι-διαλύτης	63.93 nm
MAPbI με K- RGO _{Hyd}	100.6 nm
MAPbI με K- RGO _{Hyd} ως αντι-διαλύτη	70.19 nm
MAPbI με K-RGO _{(HI)(48h)}	116.9 nm
MAPbI με K-RGO _{(HI)(48h)} ως αντι-διαλύτη	76.88 nm
MAPbI με RGO _{Hyd}	165.1 nm
MAPbI με RGO _{Hyd} ως αντι-διαλύτης	58.90 nm

Πίνακας 3 Μετρήσεις τραχύτητας των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν ως ενδιάμεσα στρώματα και ως αντι-διαλύτη.

Σε συνδυασμό των παραπάνω αποτελεσμάτων με τα διάγραμμα J/V μπορούμε να έχουμε μια ολοκληρωμένη εικόνα για την αποτελεσματικότητα και την επίδραση του αντι-διαλύτη με K-RGO στα PSC χωρίς HTL. Από την μέλετη των ηλιακών μονάδων που περιέχουν RGO και K- RGO ως αντι-διαλύτη προκύπτει το διάγραμμα πυκνότητας-τάσης (J-V) για το καθένα δείγμα. Οι ηλεκτρικές παράμετροι του ηλιακού στοιχείου φαίνονται στον Πίνακα 4, παράγοντες πολύ σημαντικοί για τον χαρακτηρισμό των φωτοβολταϊκών μονάδων.

Η παράμετρος της απόδοσης αποτελεί τον σημαντικότερο δείκτη για τον έλεγχο της λειτουργίας της διάταξης. Συγκρίνοντας τις αποδόσεις όλων των δειγμάτων με το δείγμα αναφοράς διαπιστώνουμε ότι σε ένα μόνο δείγμα υπάρχει μια μικρή αύξηση στην απόδοση. Το δείγμα K-RGO_{(HI)(48h)} έχει μια αύξηση στην απόδοση κατά 1,19%. Το δείγμα αυτό αν και παρουσιάζει παρόμοιες τιμές για το Voc και το Jsc σε σύγκριση με τις τιμές του δείγματος αναφοράς, εμφανίζει βελτιωμένο FF που τελικά οδηγεί στην αύξηση της απόδοσης. Η αύξηση της απόδοσης σχετίζεται με την αποδοτικότερη μετατροπή του φωτός που απορροφάται από τον περοβσκίτη, σε ηλεκτρική ενέργεια. Αυτά τα αποτελέσματα είναι σύμφωνα με τις μετρήσεις που έγιναν με το AFM, καθώς το δείγμα K-RGO_{(HI)(48h)} παρουσιάζει μικρότερη τραχύτητα, μικρότερα όρια, ομοιόμορφους και μεγαλύτερους κόκκους κρυστάλλου. Το δείγμα εναποτίθεται ομοιόμορφα στο στρώμα MAPbI ώστε να έχει εξαιρετικά πυκνή δομή. Το γραφενικό στρώμα έχει την δυνατότητα να αποτρέπει τον ανασυνδυασμό φορτίου και να αυξήσει την εξαγωγή ηλεκτρονίων ελαχιστοποιώντας τις αντιστάσεις στις διεπιφάνειες.



Εικόνα 83 Διάγραμμα J/V για τα K-RGO

Sample	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	Fill Factor (%)	Efficiency (%)
Reference	751.7	21.268	54.14	8.66
RGO(HI)	787.6	14.068	55.67	6.17
KRGO(HI)	769.9	21.226	60.26	9.85
RGO(Hyd)	466.1	18.368	29.56	2.53
KRGO(Hyd)	491.6	18.066	31.18	2.77

Πίνακας 4 Αποτελέσματα φωτοβολταϊκών παραμέτρων για τα δείγματα K-RGO.

5. Συμπεράσματα

Ο χημικός εμπλουτισμός του RGO με μέταλλα αποτελεί τακτική με στόχο την βελτιστοποίηση των οπτοηλεκτρονικών του ιδιοτήτων και την αύξηση των δυνατοτήτων του σε ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές διατάξεις. Στην παρούσα εργασία, έλαβε χώρα ο χημικός εμπλουτισμός δειγμάτων $\text{RGO}_{(\text{HI})(48\text{h})}$ και RGO_{Hyd} με άτομα Κάλιου με χρήση KOH με σκοπό την ενσωμάτωση των τελικών παραγόμενων γραφενικών νανοδομών σε περοβσκιτικές φωτοβολταϊκές διατάξεις. Οι χαρακτηρισμοί με φασματοσκοπία UV-Vis, FT-IR και Raman αποκάλυψαν την μεταβολή της χημικής σύστασης των γραφενικών παραγώγων τόσο κατά την αναγωγή του πρόδρομου GO με HI και N_2H_4 , τόσο κατά την αντίδραση των δειγμάτων GO και RGO με KOH .

Συμφώνα με τα αποτελέσματα IR, η αναγωγή του GO προς RGO με χρήση HI και N_2H_4 πραγματοποιήθηκε με επιτυχία, με μεγαλύτερο βαθμό αναγωγής στην περίπτωση του HI. Τα πειράματα χημικού εμπλουτισμού των δειγμάτων RGO με άτομα καλίου χωρίστηκαν σε δύο κατηγορίες: 1) Αναγωγή με HI ή N_2H_4 ακολουθούμενη από αντίδραση με KOH 2) Αντίδραση με KOH ακολουθούμενη από αναγωγή με HI ή N_2H_4 . Από τα αντίστοιχα φάσματα FT-IR, διαπιστώθηκε ότι η προσρόφηση καλίου στα δείγματα που είχαν ως τελικό στάδιο την αντίδραση με KOH ήταν μεγαλύτερη, αλλά ο βαθμός αναγωγής ήταν μικρότερος χάρη στην προσορία των οξυγονούχων ομάδων από τα άτομα καλίου.

Από τα παραγόμενα γραφενικά υλικά χρησιμοποιήθηκαν σαν αντι-διαλυτής περοβσκίτη σε φωτοβολταϊκές διατάξεις τα εξής: α) RGO_{Hyd} β) $\text{RGO}_{(\text{HI})(48\text{h})}$ γ) $\text{K-RGO}_{\text{Hyd}}$ δ) $\text{K-RGO}_{(\text{HI})(48\text{h})}$. Από τα κατασκευασμένα περοβσκιτικά φωτοβολταϊκά κελιά, εκείνο με $\text{K-RGO}_{(\text{HI}-48)}$ ως αντι-διαλύτης ήταν αυτό που παρουσίασε αύξηση στην απόδοση (PCE) κατά 1,19%. Παρόλο που η αύξηση της τιμής PCE είναι ένα θετικό αποτέλεσμα, η τιμή αυτή χρήζει βελτίωσης καθώς είναι μέσα στα όρια του σφάλματος. Η αύξηση στην απόδοση με χρήση $\text{K-RGO}_{(\text{HI}-48)}$ συμβαδίζει με τα αποτελέσματα AFM για το αντίστοιχο υμένιο περοβσκίτη/ $\text{RGO}_{(\text{HI}-48)}$. Πιο συγκεκριμένα, η χρήση $\text{RGO}_{(\text{HI}-48)}$ ως αντι-διαλύτης οδηγεί στην βελτιωμένη κρυστάλλωση του περοβσκίτη (MAPbI_3) με μειωμένη τραχύτητα, μεγαλύτερους κρυστάλλους και μικρότερα όρια. Η βελτιωμένη αυτή μορφολογία ενεργού στρώματος MAPbI_3 οδηγεί σε μειωμένες απώλειες φορέων φορτίου και κατ'επέκτασιν σε αύξηση της ολικής φωτοβολταϊκής απόδοσης.

6. Μελλοντικοί στόχοι

Η ύπαρξη μικρής βελτίωσης της απόδοσης των φωτοβολταϊκών διατάξεων στην παρούσα εργασία ανοίγει τον δρόμο σε παρεμφερείς μελλοντικές μελέτες, καθώς θα πρέπει να διευκρινιστούν οι παράγοντες διεξαγωγής της διαδικασίας και να αποκλεισθούν οι πιθανότητες σφάλματος. Ως μελλοντική εργασία προτείνεται η χρήση των παραγόμενων εμπλουτισμένων γραφενικών παραγώγων με κάλιο σε ποίκιλες φωτοβολταϊκές σε διατάξεις περοβσκιτών, όχι μονάχα σε HTL-free φωτοβολταϊκά με βάση το MAPbI. Επιπροσθέτως, τα νανοϋλικά αυτά θα μπορούσαν, ανάλογα με τις οπτοηλεκτρονικές τους ιδιότητες, να χρησιμοποιηθούν αντί για αντι-διαλύτης, ως κάποιο άλλο λειτουργικό στρώμα στην αρχιτεκτονική των φωτοβολταϊκών κελιών π.χ. ως ηλεκτρόδιο. Τα πρωτόκολλα σύνθεσης τέτοιων εμπλουτισμένων γραφενικών υλικών μπορούν να βελτιστοποιηθούν με σειρά παραμετρικών μελετών για την ελεγχόμενη ρύθμιση των ιδιοτήτων τους. Τέλος, είναι άξια μελέτης η σύνθεση ποικίλων γραφενικών παραγώγων μέσω χημικού εμπλουτισμού ετεροατόμων, μετάλλων και αμετάλλων, πέραν του καλίου καθώς και η διερεύνηση της αποτελεσματικότητάς τους στον τομέα ανάπτυξης καινοτόμων φωτοβολταϊκών διατάξεων περοβσκήτη.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Zhen Z, Zhu H. Structure and properties of graphene. In: *Graphene: Fabrication, Characterizations, Properties and Applications*. Elsevier; 2017:1-12. doi:10.1016/B978-0-12-812651-6.00001-X
2. Tarcan R, Todor-Boer O, Petrovai I, Leordean C, Astilean S, Botiz I. Reduced graphene oxide today. *Journal of Materials Chemistry C*. 2020;8(4):1198-1224. doi:10.1039/c9tc04916a
3. Umantsev A, Akkerman Z. Continuum theory of carbon phases. *Carbon*. 2010;48(1):8-24. doi:10.1016/j.carbon.2009.06.032
4. Κονσολάκης Μ. *Υβριδισμός Στην Γενική Χημεία: Θεωρία & Εφαρμογές (Εκδόσεις ΑΕΝΑΟΣ)*; 2008.
5. Ebbing DD. *Σύγχρονη Γενική Χημεία, Αθήνα: Τραυλός* .; 2014.
6. McMurry J. *Δομή Και Δεσμοί Στην ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ (Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης)*; 2012.

7. Wang JT, Chen C, Mizuseki H, Kawazoe Y. New carbon allotropes in sp + sp³ bonding networks consisting of C₈ cubes. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2018;20(12):7962-7967. doi:10.1039/c7cp08380g
8. <http://cnx.org/content/m22963/latest/?collection=col10699/latest>.
9. James Dwight Dana M of M. *Containing the Elements of the Science of Minerals and Rocks*.
10. Hugh O. Pierson. *Handbook of Carbon, Graphite, Diamonds and Fullerenes Processing, Properties and Applications.*; 1994.
11. Krueger A. *Carbon Materials and Nanotechnology*.
12. Ferrari AC, Robertson J. *Interpretation of Raman Spectra of Disordered and Amorphous Carbon*.
13. c 60.
14. Tiwari SK, Kumar V, Huczko A, Oraon R, Adhikari A de, Nayak GC. Magical Allotropes of Carbon: Prospects and Applications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 2016;41(4):257-317. doi:10.1080/10408436.2015.1127206
15. Adamska M, Narkiewicz U. Fluorination of Carbon Nanotubes – A Review. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2017;200:179-189. doi:10.1016/j.jfluchem.2017.06.018
16. Prasek J, Drbohlavova J, Chomoucka J, et al. Methods for carbon nanotubes synthesis - Review. *Journal of Materials Chemistry*. 2011;21(40):15872-15884. doi:10.1039/c1jm12254a
17. Soldano C, Mahmood A, Dujardin E. Production, properties and potential of graphene. *Carbon*. 2010;48(8):2127-2150. doi:10.1016/j.carbon.2010.01.058
18. Katsnelson MI. *Graphene: Carbon in Two Dimensions A Two-Dimensional Form of Carbon.*; 2007.
19. Geim AK, Novoselov KS. *The Rise of Graphene*. www.nature.com/naturematerials
20. Novoselov KS, Geim AK, Morozov S v., et al. Electric field in atomically thin carbon films. *Science*. 2004;306(5696):666-669. doi:10.1126/science.1102896
21. Coroş M, Pogăcean F, Măgeruşan L, Socaci C, Pruneanu S. A brief overview on synthesis and applications of graphene and graphene-based nanomaterials. *Frontiers of Materials Science*. 2019;13(1):23-32. doi:10.1007/s11706-019-0452-5
22. *Preparation of Graphene Selected Topics in Physics: Physics of Nanoscale Carbon Nils Krane*.
23. Hadi A, Zahirifar J, Karimi-Sabet J, Dastbaz A. Graphene nanosheets preparation using magnetic nanoparticle assisted liquid phase exfoliation of graphite: The coupled effect of ultrasound and wedging nanoparticles. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2018;44:204-214. doi:10.1016/j.ultsonch.2018.02.028
24. Kong W, Kum H, Bae SH, et al. Path towards graphene commercialization from lab to market. *Nature Nanotechnology*. 2019;14(10):927-938. doi:10.1038/s41565-019-0555-2

25. Singh V, Joung D, Zhai L, Das S, Khondaker SI, Seal S. Graphene based materials: Past, present and future. *Progress in Materials Science*. 2011;56(8):1178-1271. doi:10.1016/j.pmatsci.2011.03.003
26. Ren S, Rong P, Yu Q. Preparations, properties and applications of graphene in functional devices: A concise review. *Ceramics International*. 2018;44(11):11940-11955. doi:10.1016/j.ceramint.2018.04.089
27. Bae S, Kim H, Lee Y, et al. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature Nanotechnology*. 2010;5(8):574-578. doi:10.1038/nnano.2010.132
28. Reina A, Jia X, Ho J, et al. Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. *Nano Letters*. 2009;9(1):30-35. doi:10.1021/nl801827v
29. Choi W, Lahiri I, Seelaboyina R, Kang YS. Synthesis of graphene and its applications: A review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 2010;35(1):52-71. doi:10.1080/10408430903505036
30. Singh V, Joung D, Zhai L, Das S, Khondaker SI, Seal S. Graphene based materials: Past, present and future. *Progress in Materials Science*. 2011;56(8):1178-1271. doi:10.1016/j.pmatsci.2011.03.003
31. Zhen Z, Zhu H. Structure and properties of graphene. In: *Graphene: Fabrication, Characterizations, Properties and Applications*. Elsevier; 2017:1-12. doi:10.1016/B978-0-12-812651-6.00001-X
32. Fuhrer MS, Lau CN, Macdonald AH. *Graphene: Materially Better Carbon*. Vol 35.; 2010. www.mrs.org/bulletin
33. Frank IW, Tanenbaum DM, van der Zande AM, McEuen PL. Mechanical properties of suspended graphene sheets. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*. 2007;25(6):2558. doi:10.1116/1.2789446
34. Radadiya TM. A PROPERTIES OF GRAPHENE Zaiko Warehouse Management Systems Application Platform View Project Tarun Radadiya A PROPERTIES OF GRAPHENE. Vol 2.; 2015. www.eajournals.org
35. Xu Z. Fundamental properties of graphene. In: *Graphene: Fabrication, Characterizations, Properties and Applications*. Elsevier; 2017:73-102. doi:10.1016/B978-0-12-812651-6.00004-5
36. Papageorgiou DG, Kinloch IA, Young RJ. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. *Progress in Materials Science*. 2017;90:75-127. doi:10.1016/j.pmatsci.2017.07.004
37. Dreyer DR, Park S, Bielawski CW, Ruoff RS. The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*. 2010;39(1):228-240. doi:10.1039/b917103g
38. Kumar N, Salehiyan R, Chauke V, et al. Top-down synthesis of graphene: A comprehensive review. *FlatChem*. 2021;27. doi:10.1016/j.flatc.2021.100224

39. Kondratowicz I, Zelechowska K. Graphene Oxide as Mine of Knowledge: Using Graphene Oxide to Teach Undergraduate Students Core Chemistry and Nanotechnology Concepts. *Journal of Chemical Education*. 2017;94(6):764-768. doi:10.1021/acs.jchemed.6b00309
40. Pei S, Cheng HM. The reduction of graphene oxide. *Carbon*. 2012;50(9):3210-3228. doi:10.1016/j.carbon.2011.11.010
41. Nguyen TH, Yang D, Zhu B, Lin H, Ma T, Jia B. Doping mechanism directed graphene applications for energy conversion and storage. *Journal of Materials Chemistry A*. 2021;9(12):7366-7395. doi:10.1039/d0ta11939c
42. Ullah S, Shi Q, Zhou J, et al. Advances and Trends in Chemically Doped Graphene. *Advanced Materials Interfaces*. 2020;7(24). doi:10.1002/admi.202000999
43. Umar K, Ahmad H, Parveen T, Haseen U, Mohamad Ibrahim MN. Metal-doped graphene nanocomposites and their application in energy storage. In: *Graphene-Based Nanotechnologies for Energy and Environment*. Elsevier; 2019:109-120. doi:10.1016/b978-0-12-815811-1.00006-5
44. Legesse M, Mellouhi F el, Tayeb Bentría E, et al. *Reduced Work Function of Graphene by Metal Adatoms*.
45. Yamada T, Okigawa Y, Hasegawa M. Potassium-doped n-type bilayer graphene. *Applied Physics Letters*. 2018;112(4). doi:10.1063/1.5012808
46. Liu H, Liu Y, Zhu D. Chemical doping of graphene. *Journal of Materials Chemistry*. 2011;21(10):3335-3345. doi:10.1039/c0jm02922j
47. Huang X, Yin Z, Wu S, et al. Graphene-based materials: Synthesis, characterization, properties, and applications. *Small*. 2011;7(14):1876-1902. doi:10.1002/smll.201002009
48. Wang H, Yuan X, Wu Y, et al. Graphene-based materials: Fabrication, characterization and application for the decontamination of wastewater and wastegas and hydrogen storage/generation. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2013;195-196:19-40. doi:10.1016/j.cis.2013.03.009
49. Ghany NAA, Elsherif SA, Handal HT. Revolution of Graphene for different applications: State-of-the-art. *Surfaces and Interfaces*. 2017;9:93-106. doi:10.1016/j.surfin.2017.08.004
50. Mohan VB, Lau K tak, Hui D, Bhattacharyya D. Graphene-based materials and their composites: A review on production, applications and product limitations. *Composites Part B: Engineering*. 2018;142:200-220. doi:10.1016/j.compositesb.2018.01.013
51. Jain VP, Chaudhary S, Sharma D, et al. Advanced functionalized nanographene oxide as a biomedical agent for drug delivery and anti-cancerous therapy: A review. *European Polymer Journal*. 2021;142. doi:10.1016/j.eurpolymj.2020.110124
52. Maqbool I, Rehman F, Soomro F, et al. Graphene-based Materials for Fighting Coronavirus Disease 2019: Challenges and Opportunities. *ChemBioEng Reviews*. 2021;8(2):67-77. doi:10.1002/cben.202000039

53. Oh JS, Kim KN, Yeom GY. Graphene doping methods and device applications. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2014;14(2):1120-1133. doi:10.1166/jnn.2014.9118
54. Chen S, Shi G. Two-Dimensional Materials for Halide Perovskite-Based Optoelectronic Devices. *Advanced Materials*. 2017;29(24). doi:10.1002/adma.201605448
55. Umar K, Ahmad H, Parveen T, Haseen U, Mohamad Ibrahim MN. Metal-doped graphene nanocomposites and their application in energy storage. In: *Graphene-Based Nanotechnologies for Energy and Environment*. Elsevier; 2019:109-120. doi:10.1016/b978-0-12-815811-1.00006-5
56. Castriotta LA, Matteocci F, Vesce L, et al. Air-Processed Infrared-Annealed Printed Methylammonium-Free Perovskite Solar Cells and Modules Incorporating Potassium-Doped Graphene Oxide as an Interlayer. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2021;13(10):11741-11754. doi:10.1021/acsami.0c18920
57. Zhang J, Fan J, Cheng B, Yu J, Ho W. Graphene-Based Materials in Planar Perovskite Solar Cells. *Solar RRL*. Published online 2020. doi:10.1002/solr.202000502
58. Zhu J, Yang D, Yin Z, Yan Q, Zhang H. Graphene and graphene-based materials for energy storage applications. *Small*. 2014;10(17):3480-3498. doi:10.1002/sml.201303202
59. Petridis C, Kakavelakis G, Kymakis E. Renaissance of graphene-related materials in photovoltaics due to the emergence of metal halide perovskite solar cells. *Energy and Environmental Science*. 2018;11(5):1030-1061. doi:10.1039/c7ee03620e
60. Tetsuo Soga. *Nanostructured Materials for Solar Energy Conversion* .; 2006.
61. Atkins and De Paula. *Atkins' Physical Chemistry*.
62. *Κεφάλαιο 7. Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier Με Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση.*
63. Jandt KD. *Atomic Force Microscopy of Biomaterials Surfaces and Interfaces*. <http://www.bids.ac.uk/>
64. Tiribilli B, Bani D, Quercioli F, Ghirelli A, Vassalli M. Atomic force microscopy of histological sections using a chemical etching method. *Ultramicroscopy*. 2005;102(3):227-232. doi:10.1016/j.ultramic.2004.10.003
65. Rajagopalan B, Chung JS. Reduced chemically modified graphene oxide for supercapacitor electrode. *Nanoscale Research Letters*. 2014;9(1). doi:10.1186/1556-276X-9-535
66. Marcano DC, Kosynkin D v., Berlin JM, et al. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*. 2010;4(8):4806-4814. doi:10.1021/nn1006368
67. Li D, Müller MB, Gilje S, Kaner RB, Wallace GG. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nature Nanotechnology*. 2008;3(2):101-105. doi:10.1038/nnano.2007.451
68. Dimiev AM. *Mechanism of Formation and Chemical Structure of Graphene Oxide*.; 2017.

69. Muzyka R, Drewniak S, Pustelny T, Chrubasik M, Gryglewicz G. Characterization of graphite oxide and reduced graphene oxide obtained from different graphite precursors and oxidized by different methods using Raman spectroscopy. *Materials*. 2018;11(7). doi:10.3390/ma11071050
70. Ferrari AC, Basko DM. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotechnology*. 2013;8(4):235-246. doi:10.1038/nnano.2013.46
71. <https://www.pveducation.org/>