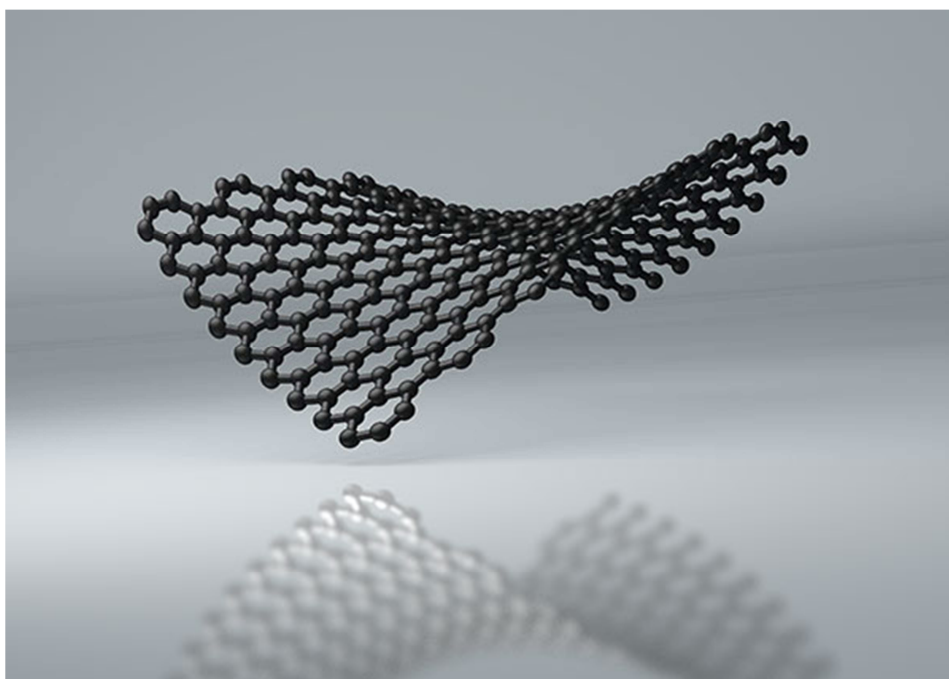




ΤΕΙ Κρήτης
Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Κρήτης

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

«Πολυμερή νανοσύνθετα υλικά
βασισμένα στο γραφένιο»



-Παπαγεωργίου Γεώργιος

-Εισηγητής : Δρ. Εμμανουήλ Κυμάκης

(Αν. Καθηγητής Τ.Ε.Ι. Κρήτης)

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή μου Δρ. Κυμάκη Εμμανουήλ για τη βοήθεια και τη στήριξή του στην ολοκλήρωση των σπουδών μου αλλά και τους επιστημονικούς του συνεργάτες κ. Κονιό Δημήτρη και κ. Στυλιανάκη Μηνά για τη πολύτιμη βοήθειά και καθοδήγησή τους κατά την εκπόνηση της πτυχιακής μου.

Επίσης, θα ήταν παράλειψη να μην ευχαριστήσω τους γονείς μου για την οικονομική και ψυχολογική υποστήριξη που μου προσέφεραν καθ' όλη τη διάρκεια της φοίτησής μου στο Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Κρήτης.

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	4
Abstract.....	5
Εισαγωγή.....	6
1.0 Ο άνθρακας και οι ιδιότητές του.....	6
1.1 Αλλοτροπικές μορφές άνθρακα.....	7
1.2 Το υλικό του γραφίτη.....	10
1.3 Το γραφένιο.....	12
1.4 Ιδιότητες του γραφενίου.....	13
1.5 Μέθοδοι παρασκευής του γραφενίου.....	18
1.6 Οξείδιο του γραφενίου(GO).....	24
1.7 Από οξείδιο του γραφίτη σε οξείδιο του γραφενίου.....	29
1.8 Ανηγμένο οξείδιο γραφενίου.....	30
2.0 Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο.....	31
2.1 Οργανικά φωτοβολταϊκά.....	32
2.2 Αρχή λειτουργίας οργανικών φωτοβολταϊκών.....	34
2.3 Εφαρμογή του γραφενίου και παραγώγων του σε οργανικά φωτοβολταϊκά.....	36
2.3.1 Παράγωγα γραφενίου ως δέκτες ηλεκτρονίων.....	37
2.3.2 Συμπεράσματα.....	44

- Βιβλιογραφία

Περίληψη

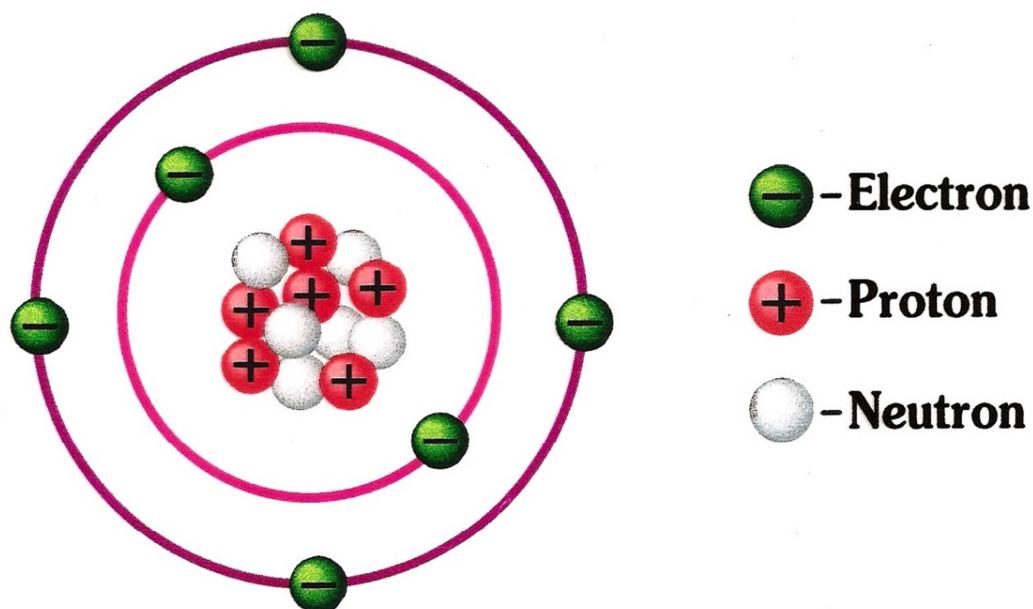
Η μελέτη ασχολείται με την εφαρμογή του γραφενίου και παραγώγων του σε συνδυασμό με διάφορα πολυμερή σαν μέρος του ενεργού στρώματος οργανικών φωτοβολταϊκών στοιχείων. Αρχικά, παρουσιάζονται η δομή του γραφενίου, οι ιδιότητές του και επιγραμματικά οι σημαντικότερες μέθοδοι παραγωγής του. Ιδιαίτερη αναφορά γίνεται στο οξείδιο του γραφενίου (GO), το οποίο έχοντας πληθώρα λειτουργικών ομάδων, παρέχει τη δυνατότητα χημικής τροποποίησης. Το γραφένιο και τα παράγωγά του λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων τους - την εξαιρετική οπτική διαφάνεια, την ιδιαίτερη ηλεκτρική αγωγιμότητα και μηχανική ευκαμψία- έχουν συγκεντρώσει το επιστημονικό ενδιαφέρον στον τομέα των οργανικών φωτοβολταϊκών κυψελίδων. Στη παρούσα εργασία, παραθέτονται οι πειραματικές μελέτες που επιδεικνύουν την εφαρμογή των παραγώγων του γραφενίου ως δέκτες ηλεκτρονίων στο φωτοενεργό στρώμα των οργανικών κυψελίδων και καταδεικνύουν τη δυνατότητα μελλοντικής χρήσης του υλικού αυτού σε οργανικά φωτοβολταϊκά επόμενης γενιάς.

Abstract

The study deals with the applications of graphene and its derivatives in combination with various polymers, as part of the active layer of organic photovoltaic elements. Initially, the structure of graphene, its attributes and succinctly its more important methods of production, are presented. Particularly mentioned, is graphene oxide (GO), which having abundance of functional teams, provides the possibility of chemical modification. Graphene and its derivatives, because of their unique attributes - the exceptional optical transparency, the particular electric conductivity, and mechanic flexibility, have assembled the scientific interest in the sector of organic photovoltaic cells (OPV). In the present study, exposes experimental studies that demonstrate the application of graphene derivatives as acceptors of electrons in the photo-active layer of organic cells and show the possibility of future use of this material in future, next generation OPVs.

1.0 Ο άνθρακας και οι ιδιότητές του^[1]

Ο άνθρακας είναι το 15ο αφθονότερο στοιχείο στο φλοιό της Γής και το 4ο στον κόσμο μετά από το υδρογόνο, το ήλιο, και το οξυγόνο. Είναι παρόν σε όλες τις γνωστές μορφές ζωής, ενώ συγκεκριμένα στο ανθρώπινο σώμα ο άνθρακας είναι το 2ο σε ποσοστό στοιχείο (περίπου 18, 5% σε μάζα) μετά από το οξυγόνο. Αυτή η αφθονία, μαζί με τη μοναδική ποικιλομορφία των οργανικών ενώσεων (που έχουν περίπου δέκα εκατομμύρια πιθανές δυνατότητες αντίδρασης με άλλα στοιχεία) στις θερμοκρασίες που συναντάμε συνήθως στη γη, κάνουν τον άνθρακα τη χημική βάση όλων των γνωστών ζωντανών οργανισμών.



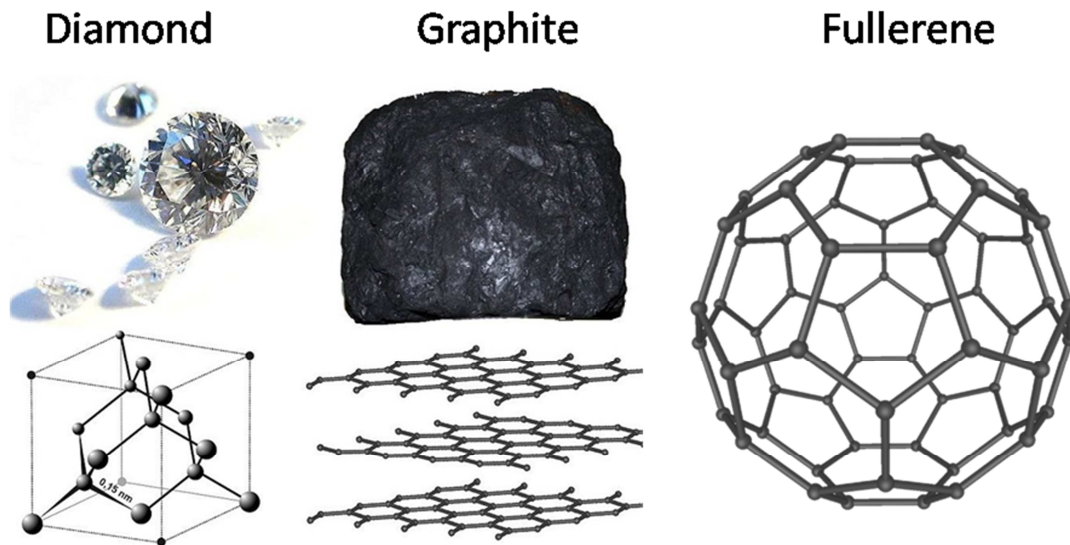
Εικόνα 1 Ηλεκτρονιακή δομή ατόμου άνθρακα^[2]

Κάθε άτομο άνθρακα αποτελείται από 6 ηλεκτρόνια που καταλαμβάνουν τα $1s^2$, $2s^2$, $2p^2$ ατομικά τροχιακά. Το $1s^2$ τροχιακό

περιλαμβάνει δύο ισχυρά συνδεδεμένα ηλεκτρόνια, τα οποία καλούνται πυρηνικά ηλεκτρόνια. Επίσης, 4 ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν τα $2s^2$, $2p^2$ ατομικά τροχιακά τα οποία είναι πιο ασθενώς συνδεδεμένα. Τα ηλεκτρόνια των εξωτερικών στοιβάδων κατανέμονται στα $2s$, $2p_x$, $2p_y$ και $2p_z$ τροχιακά τα οποία διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών στα ανθρακικά υλικά. Εφόσον η ενεργειακή διαφορά μεταξύ του $2p$ υψηλότερου ενεργειακού επιπέδου και του χαμηλότερου $2s$ ενεργειακού επιπέδου στον άνθρακα είναι μικρή, συγκρινόμενη με την ενέργεια σύνδεσης των χημικών δεσμών, οι ηλεκτρονιακές κυματοσυναρτήσεις των τεσσάρων αυτών ηλεκτρονίων μπορούν εύκολα να συνδυαστούν μεταξύ τους, μεταβάλλοντας την κατάληψη των $2s$ και $2p$ ατομικών τροχιακών με σκοπό την αύξηση της ενέργειας σύνδεσης των ανθρακικών ατόμων με τα γειτονικά τους άτομα. Αυτή η 'μίξη' των ατομικών τροχιακών καλείται υβριδισμός και συνδέεται άμεσα με τις διάφορες πιθανές ηλεκτρονιακές καταστάσεις που συχνά είναι δυνατόν να παρατηρηθούν σε ένα ανθρακικό άτομο^[3].

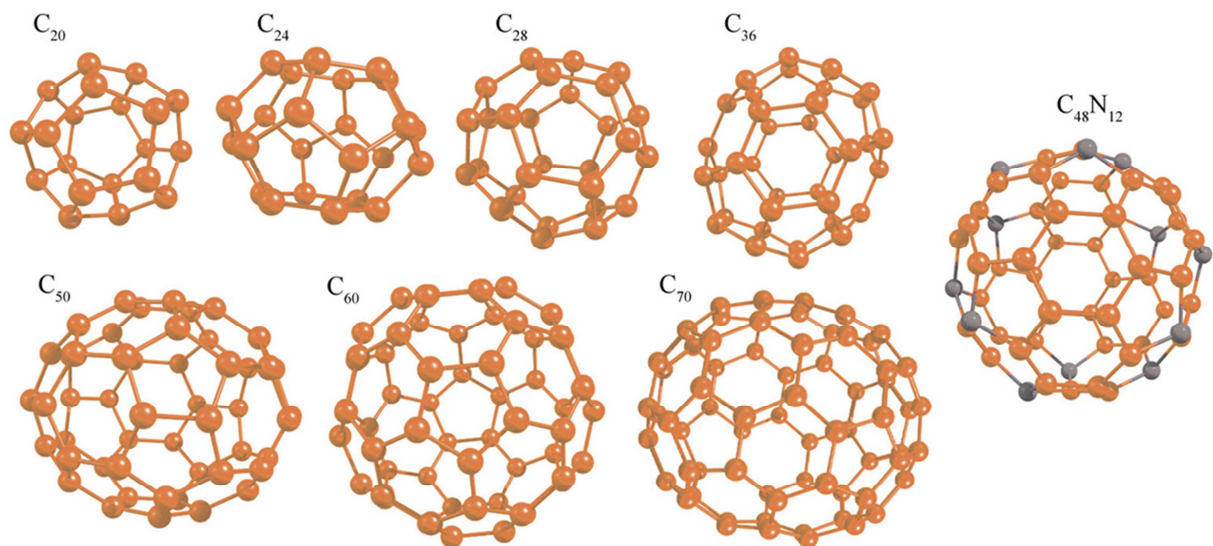
1.1 Αλλοτροπικές μορφές άνθρακα^[4]

Ο άνθρακας εμφανίζεται σε διάφορες φυσικές κρυσταλλικές αλλοτροπικές μορφές, εκ των οποίων οι ευρύτερα γνωστές είναι αυτές του γραφίτη, του διαμαντιού και του άμορφου άνθρακα. Κάθε μια έχει τη δική της ευδιάκριτη δομή και κρυσταλλικές ιδιότητες. Οι φυσικές ιδιότητες του άνθρακα ποικίλουν ανάλογα τη μορφή του. Για παράδειγμα το διαμάντι έχει υψηλό βαθμό διαφάνειας, ενώ ο γραφίτης είναι αδιαφανής και μαύρος. Το διαμάντι είναι το σκληρότερο φυσικό υλικό, ενώ ο γραφίτης είναι τόσο μαλακός που αφήνει ίχνη πάνω σε χαρτί, εξού και η ονομασία του. Μια άλλη σημαντική διαφορά τους είναι η φτωχή ηλεκτρική αγωγιμότητα που έχει το διαμάντι σε αντίθεση με αυτή του γραφίτη. Υπό κανονικές συνθήκες οι μορφές του άνθρακα έχουν υψηλότερη θερμική αγωγιμότητα από όλα τα υπόλοιπα γνωστά υλικά, έχουν υψηλή χημική ανοχή και απαιτούν μεγάλες θερμοκρασίες για να αντιδράσουν ακόμα και με το οξυγόνο.



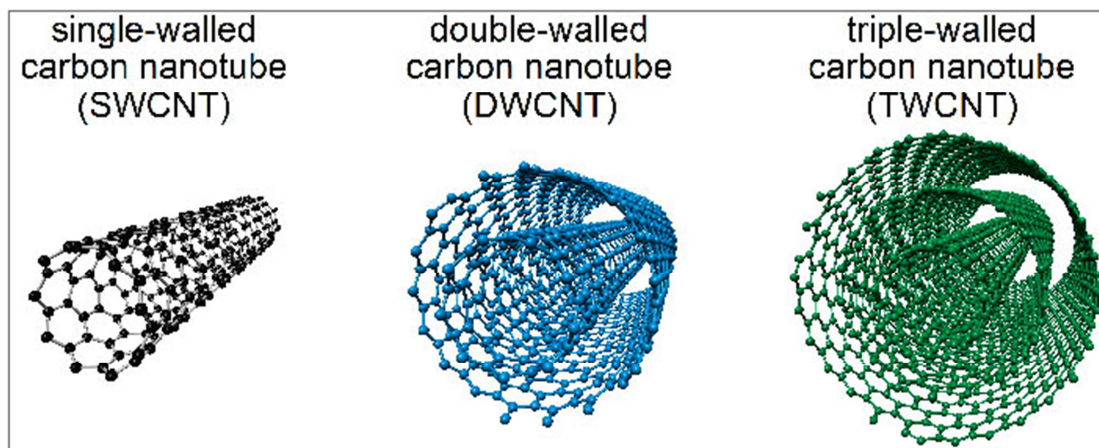
Εικόνα 2 Οι αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα^[5]

Πρόσφατα χαρακτηρίστηκε μια άλλη αλλοτροπική μορφή του άνθρακα, τα φουλερένια. Εκτιμώντας ότι το διαμάντι και ο γραφίτης είναι άπειρα δικτυωτά πλέγματα, ένα εκ των φουλερενίων του άνθρακα, το C₆₀, είναι ένα ιδιαίτερο μοριακό είδος που πήρε το όνομα του από τον Richard Buckminster Fuller. Το μόριο C₆₀(buckminsterfullerene) είναι ένα δίχτυ 12 πενταγώνων και 20 εξαγώνων που διπλώνονται σε μια σφαίρα. Η δομή του είναι παρόμοια με την προσθήκη 12 πενταγωνικών και 20 εξαγωνικών κομματιών δέρματος που συρραμμένα αποτελούν μια ασπρόμαυρη μπάλα ποδοσφαίρου. Άλλα φουλερένια (κλειστά κλουβιά άνθρακα) όπως το C₇₀ είναι επίσης γνωστά, και διαθέσιμα στο εμπόριο. Το μικρότερο φουλερένιο είναι το δωδεκαεδρικό C₂₀, αποτελούμενο από 12 πεντάγωνα και κανένα εξαγώνο.



Εικόνα 3 Τύποι φουλερενίων^[6]

Οι νανοσωλήνες είναι μια άλλη μορφή του άνθρακα, συσχετίζονται με τα φουλερένια αφού είναι και αυτοί τεχνητοί δηλ. παράγονται στο εργαστήριο σε αντίθεση με το γραφίτη και το διαμάντι, που είναι τα μόνα φυσικά αλλότροπα, και δημιουργούνται από αναδιπλούμενα φύλλα γραφενίου τα οποία δομικά δεν κλείνουν, εν αντιθέσει με τα φουλερένια που είναι κλειστές δομές.



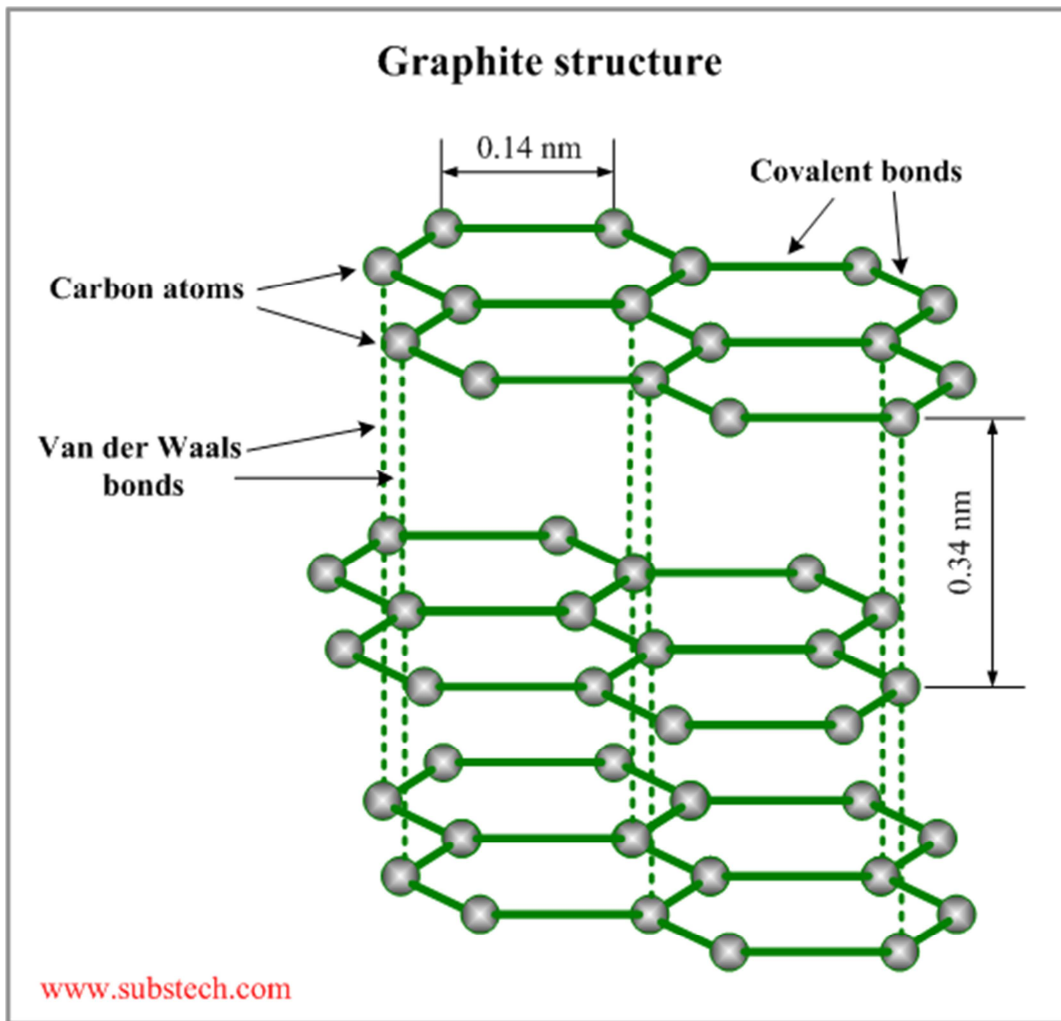
Εικόνα 4 Τύποι νανοσωλήνων άνθρακα^[7]

Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν πολλές δομές οι οποίες διαφέρουν σε μήκος, πάχος, τύπο περιέλιξης και αριθμό στρωμάτων. Με βάση αυτές

τις διαφορές οι νανοσωλήνες χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες: Single-wall Nanotubes (SWNT), Double -wall Nanotubes (DWNT) και Multi-wall Nanotubes (MWNT). Αν και φτιάχνονται από το ίδιο φύλλο γραφενίου, οι ηλεκτρικές τους ιδιότητες αλλάζουν ανάλογα τη δομή τους και μπορούν να χαρακτηριστούν από αγωγοί ως ημιαγωγοί. Η διάμετρός τους κυμαίνεται από 1 - 50 nm. ^[8]

1.2 Το υλικό του γραφίτη

Ο γραφίτης αντλεί το όνομά του από την ελληνική λέξη «γράφειν», που σημαίνει γράφω. Το υλικό είναι γενικά γκριζωπό-μαύρο, αδιαφανές και έχει μια λαμπερή μαύρη γυαλάδα. Είναι μοναδικό, δεδομένου ότι έχει τις ιδιότητες και ενός μετάλλου και ενός αμέταλλου. Είναι εύκαμπτο αλλά μη ελαστικό, έχει υψηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, και είναι ιδιαίτερα πυρίμαχο και χημικά αδρανές. Ο γραφίτης έχει μια χαμηλή προσρόφηση ακτίνων X και νετρονίων που τον κάνει ένα ιδιαίτερα χρήσιμο υλικό στις πυρηνικές εφαρμογές και όχι μόνο.

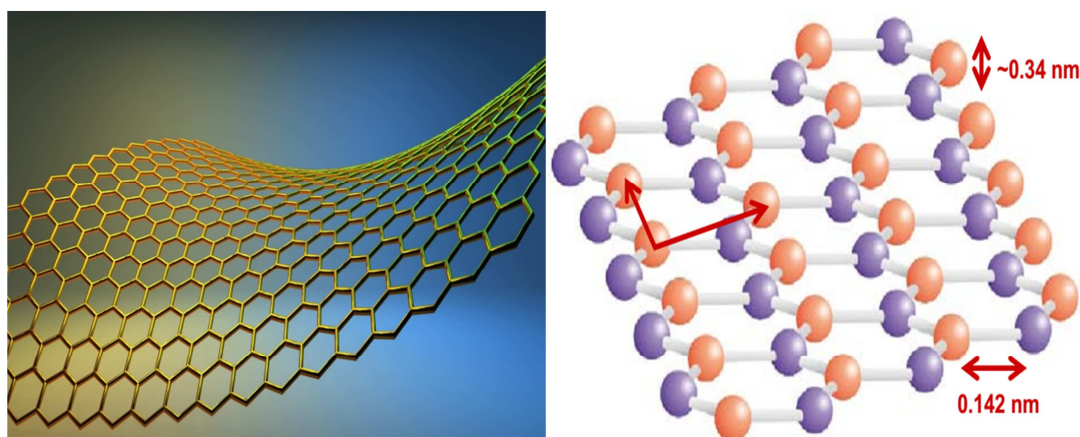


Εικόνα 5 Δομή του γραφίτη^[9]

Ο ασυνήθιστος συνδυασμός ιδιοτήτων οφείλεται στη δομή των κρυστάλλου του (Σχήμα 5.) Τα άτομα άνθρακα δομούνται εξαγωνικά σε ένα επίπεδο και συμπυκνώνονται σε ένα σύστημα δαχτυλιδιών. Τα στρώματα είναι συσσωρευμένα παράλληλα το ένα στο άλλο. Τα άτομα μέσα στα δαχτυλίδια συνδέονται με ομοιοπολικούς δεσμούς, ενώ τα στρώματα συνδέονται αόριστα με δυνάμεις Van der Waals. Ο υψηλός βαθμός της ανισοτροπίας στο γραφίτη προκύπτει από τους δύο τύπους συνδέσεων ενεργοποιώντας τις διαφορετικές κρυσταλλογραφικές κατευθύνσεις. Παραδείγματος χάριν, η δυνατότητα του γραφίτη να διαμορφώνεται σε ένα στερεό λεπτό λιπαντικό προέρχεται από αυτούς τους δύο αντιπαραβαλλόμενους χημικούς δεσμούς. Το γεγονός ότι οι όχι τόσο ισχυρές δυνάμεις Van der Waals, κυβερνούν τη σύνδεση μεταξύ των μεμονωμένων στρωμάτων, επιτρέπει στα στρώματα να γλιστρήσουν

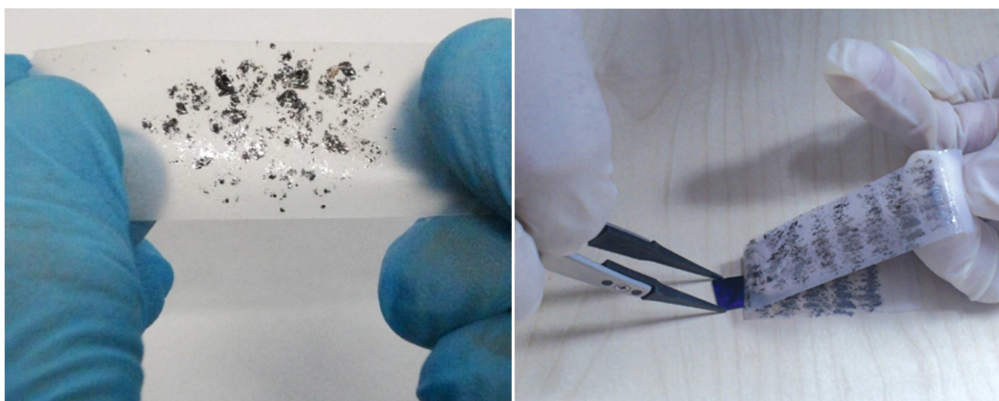
το ένα πάνω στο άλλο δημιουργώντας έτσι ένα ιδανικό λιπαντικό. Η παγκόσμια παραγωγή του γραφίτη υπολογίστηκε σε περίπου 602.000 τόνους το 2000, με την Κίνα να είναι ο μεγαλύτερος παραγωγός, ακολουθούμενη από την Ινδία, τη Βραζιλία, το Μεξικό και έπειτα τη Δημοκρατία της Τσεχίας.

1.3 Το Γραφένιο ^[10]



Εικόνα 6 Δομή του γραφενίου^[11]

Το γραφένιο ανακαλύφθηκε το 2004 από τους A.Geim και K.Novoselov μετά από μηχανική απολέπιση του γραφίτη με χρήση ταινίας (Scotch tape), γεγονός που τους απέφερε το Νόμπελ Φυσικής το 2010. Το γραφένιο είναι βασικά, ένα ενιαίο δισδιάστατο ατομικό στρώμα του γραφίτη και αποτελείται από πολύ στενά συνδεδεμένα άτομα άνθρακα που οργανώνονται σε ένα εξαγωνικό δικτυωτό πλέγμα. Αυτό που κάνει το γραφένιο τόσο μοναδικό είναι οι sp^2 δεσμοί του και το πολύ λεπτό ατομικό πάχος του (0.345nm). Αυτές οι ιδιότητες είναι που επιτρέπουν στο γραφένιο να σπάει τόσα ρεκόρ από την άποψη της μηχανικής δύναμης του σαν υλικό, αλλά και της ηλεκτρικής και θερμικής αγωγιμότητάς του.



Εικόνα 7 Μηχανική απολέπιση του γραφίτη με χρήση ταινίας (Scotchtape)

Τις ιδιότητες αυτές του γραφενίου θα γνωρίσουμε επιγραμματικά παρακάτω.

1.4 Ιδιότητες του γραφενίου^[12]

-Χημικές

Όπως η επιφάνεια του γραφίτη, έτσι και το γραφένιο μπορεί να προσροφήσει και να εκροφήσει διάφορα άτομα και μόρια (παραδείγματος χάριν, NO_2 , NH_3 , K , και OH).

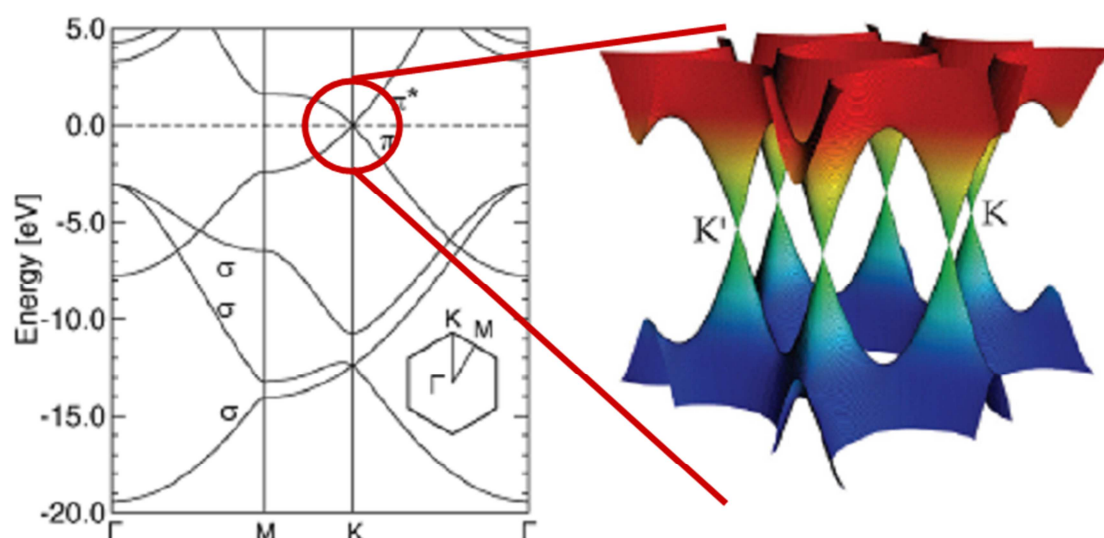
Οι αδύναμα συνημμένες προσροφημένες ουσίες ενεργούν συχνά ως δότες ή αποδέκτες και οδηγούν σε αλλαγές στη συγκέντρωση μεταφορέων, διατηρώντας έτσι το γραφένιο ιδιαίτερα αγώγιμο. Αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές αισθητήρων για χημικές ουσίες. Επίσης, η άκρη του γραφενίου είναι αποδεδειγμένα πιο αντιδραστική από την επιφάνεια. Εκτός και αν εκτεθεί σε σκληρές συνθήκες αντίδρασης, το γραφένιο είναι ένα αρκετά αδρανές υλικό, και δεν αντιδρά εύκολα παρά το ότι κάθε άτομο του εκτίθεται και είναι τρωτό στις συνθήκες που το περιβάλλουν.

Σε σύγκριση με τις υπόλοιπες μορφές άνθρακα, το γραφένιο είναι χημικά πιο αντιδραστικό, ως αποτέλεσμα της πλευρικής διαθεσιμότητας των ατόμων άνθρακα. Τροποποιείται συνήθως με λειτουργικές ομάδες οξυγόνου και αζώτου και αναλύεται από την υπέρυθη φασματοσκοπία (Infrared Spectroscopy- IR) και τη φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (X-Ray Photoelectron Spectroscopy - XPS). Το 2013, οι φυσικοί του Πανεπιστήμιο του Stanford ανέφεραν ότι τα φύλλα

γραφενίου που έχουν πάχος ενός ατόμου είναι εκατό φορές πιο αντιδραστικά χημικώς από τα παχύτερα φύλλα.

-Ηλεκτρονικές

Ένας από τους σημαντικότερους τομείς της έρευνας του γραφενίου εστιάζει στις εγγενείς ηλεκτρονικές ιδιότητες του, δηλαδή στο πώς τα ηλεκτρόνια διατρέχουν ένα φύλλο –πάχους ενός ατόμου– ενώ βρίσκονται υπό την επήρεια διάφορων εξωτερικών δυνάμεων.



Εικόνα 8 Ενεργειακές ζώνες γραφενίου^[13]

Τα δύο υποπλέγματα άνθρακα του γραφενίου σχηματίζουν δύο ενεργειακές ταινίες που διασταυρώνονται στα όρια της ζώνης Brillouin, δημιουργώντας την κωνική διασπορά στα σημεία K, K'. Η παραπάνω μορφή των ενεργειακών ζωνών μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το γραφένιο είναι ημιαγωγός μηδενικού χάσματος. Τα ηλεκτρόνια είναι σε θέση να διατρέξουν το γραφένιο ευκολότερα απ' ό,τι ακόμη και το χαλκό. Τα ηλεκτρόνια ταξιδεύουν μέσω του φύλλου σαν να μην φέρουν καμία μάζα, τόσο γρήγορα όσο περίπου ένα εκατοστό της ταχύτητας του φωτός.

Αφετέρου, ο τρόπος που συμπεριφέρονται τα ηλεκτρόνια στο γραφένιο τα καθιστά πολύ χρήσιμα στη μελέτη μερικών θεμελιωδών φυσικών ιδιοτήτων. Το σχεδόν τέλειο δικτυωτό πλέγμα κρυστάλλου σημαίνει ότι είναι ένα πολύ καθαρό σύστημα που προσφέρεται για πειράματα. Με τον περιορισμό των ηλεκτρονίων σε μόνο δύο διαστάσεις, παρουσιάζει μερικές ενδιαφέρουσες ιδιότητες όπως η «ανώμαλη κβαντική επίδραση αιθουσών» και «το φαινόμενο Klein».

-Θερμικές και θερμοηλεκτρικές

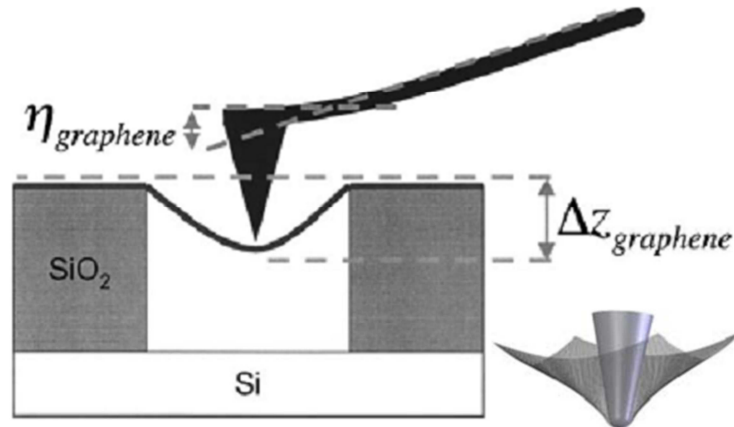
Το γραφένιο είναι ένας τέλειος θερμικός αγωγός. Η θερμική αγωγιμότητά του μετρήθηκε πρόσφατα σε θερμοκρασία δωματίου και είναι πολύ υψηλότερη από την τιμή που παρατηρείται σε όλες τις άλλες δομές άνθρακα όπως οι νανοσωλήνες, ο γραφίτης και το διαμάντι ($> 5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$).

Η βαλλιστική θερμική αγωγιμότητα του γραφενίου είναι ισοτροπική, δηλ. η ίδια προς όλες τις κατευθύνσεις. Ομοίως με όλες τις άλλες σωματικές ιδιότητες αυτού του υλικού, η δισδιάστατη δομή του το καθιστά ιδιαίτερο. Ο γραφίτης, η τρισδιάστατη έκδοση του γραφενίου, παρουσιάζει θερμική αγωγιμότητα περίπου 5 φορές μικρότερη ($1000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$). Το φαινόμενο κυβερνάται από την παρουσία ελαστικών κυμάτων που διαδίδονται στο δικτυωτό πλέγμα, τα αποκαλούμενα φωνόνια.

Η εκμετάλλευση της θερμικής αγωγιμότητας μπορεί να προσφέρει σημαντικές βελτιώσεις στις βασισμένες στο γραφένιο ηλεκτρονικές συσκευές. Δεδομένου ότι οι συσκευές συνεχίζουν να συρρικνώνονται και η πυκνότητα κυκλωμάτων αυξάνεται, η υψηλή θερμική αγωγιμότητα, που είναι ουσιαστική στην αποτελεσματική ψύξη των ηλεκτρονικών, διαδραματίζει έναν όλο και περισσότερο σημαντικό ρόλο στην αξιοπιστία των συσκευών.

-Μηχανικές

Για να υπολογίσουν τη δύναμη του γραφενίου, οι επιστήμονες χρησιμοποίησαν μια τεχνική αποκαλούμενη μικροσκοπία ατομικής δύναμης (Atomic Force Microscopy-AFM). Με τη άσκηση πίεσης σε φύλλα γραφενίου, τοποθετημένα σε κοιλότητες διοξειδίου του πυριτίου (SiO_2), κατέστη δυνατή η μέτρηση της σταθεράς ελαστικότητας ($1\text{-}5\text{N/m}$). Παράλληλα, διαπιστώθηκε ότι είναι σκληρότερο από το διαμάντι και περίπου 300 φορές σκληρότερο από το χάλυβα. Για να γίνουμε πιο κατανοητοί, θα λέγαμε ότι χρειάζεται το βάρος ενός ελέφαντα που ισορροπείται πάνω σε μια βελόνα προκειμένου να σπάσει αυτό παχύ «ύφασμα» ατόμων! Το Μέτρο Ελαστικότητας του Young υπολογίζεται στο $0,5\text{TPa}$.

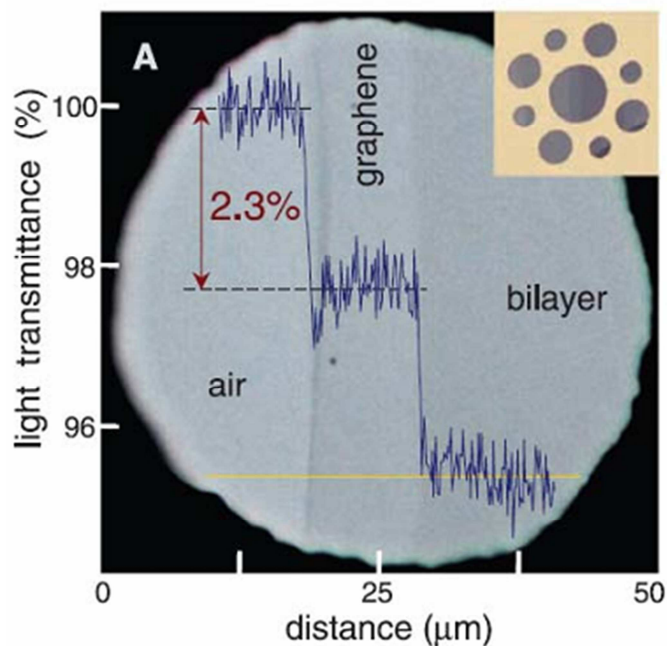


Εικόνα 9 Μέτρηση μηχανικών ιδιοτήτων γραφενίου^[14]

Αν και το γραφένιο είναι τόσο γερό, είναι επίσης πολύ ελαστικό. Μπορεί να τεντωθεί μέχρι 20% του αρχικού μήκους του. Αναμένεται ότι οι μηχανικές του ιδιότητες θα βρουν εφαρμογές στην παραγωγή μιας νέας γενιάς ισχυρών σύνθετων υλικών.

-Οπτικές

Το γραφένιο, παρ' ότι είναι το λεπτότερο υλικό που έχει υπάρξει, είναι ορατό στο γυμνό μάτι. Οι μοναδικές ηλεκτρονικές ιδιότητες του γραφενίου, παράγουν μια απροσδόκητα μεγάλη διαφάνεια για ένα ατομικό μονό στρώμα, με εκπληκτικά απλή τιμή: απορροφά πα $\approx 2,3\%$ του λευκού φωτός, όπου α είναι η σταθερά της τέλει δομής. αδιαφάνεια του γραφενίου(1-T) είναι ανεξάρτητη του μήκους κύματος και αυξάνει κατά 2.3% με κάθε επιπλέον φύλλο.



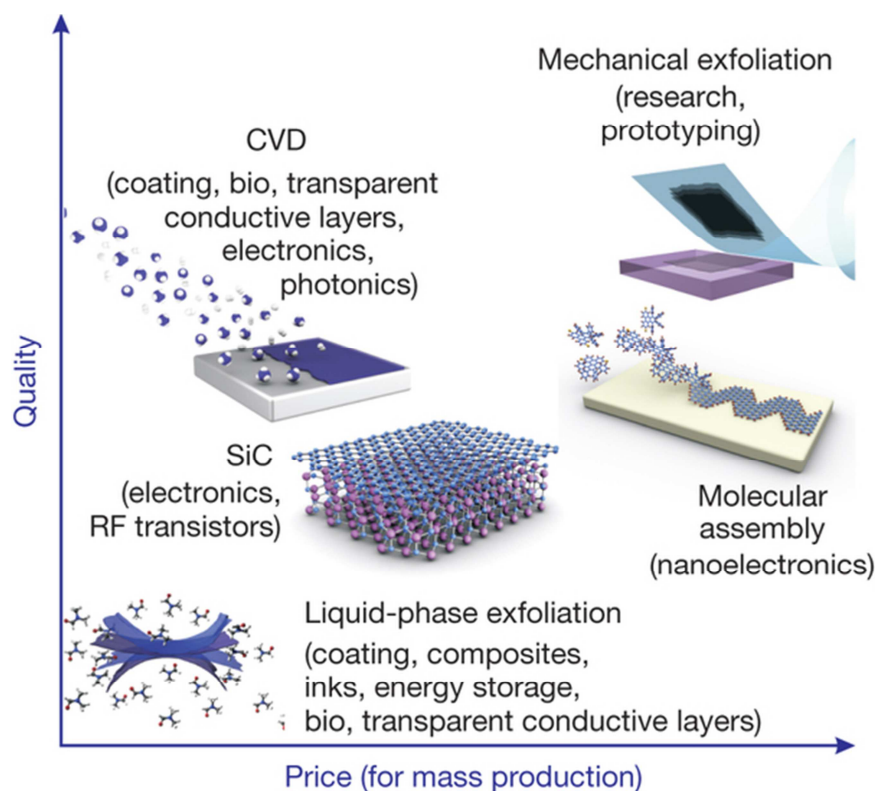
Εικόνα 10 Οπτικές ιδιότητες μονού και διπλού στρώματος γραφενίου^[15]

Για να εξετάσουμε τη διαφάνεια των νιφάδων γραφενίου τις τοποθετούμε πάνω σε στρώματα πυριτίου που έχουν ένα λεπτότερο στρώμα επιφάνειας από διοξείδιο πυριτίου. Το φως που πέφτει προς αυτές τις τρι-σωματικές δομές θα διαβιβαστεί και θα απεικονιστεί μερικώς σε κάθε διεπαφή.

Αυτό οδηγεί σε σύνθετα οπτικά αποτελέσματα παρέμβασης έτσι ώστε, ανάλογα με το πάχος του στρώματος του διοξειδίου του πυριτίου (που μπορούμε να ελέγξουμε σε έναν υψηλό βαθμό ακρίβειας), μερικά χρώματα ενισχύονται και μερικά καταστέλλονται. Αυτή η τεχνική εκμεταλλεύεται την ίδια αρχή που προκαλεί την «επίδραση ουράνιων τόξων» που βλέπετε όταν έχετε ένα λεπτό στρώμα λαδιού που επιπλέει στο νερό. Σε αυτήν την περίπτωση, τα διαφορετικά χρώματα αντιστοιχούν σε μεγαλύτερα ή μικρότερα οπτικά μήκη κύματος που ταξιδεύει το φως μέσω του στρώματος του λαδιού.

1.5 Μέθοδοι παρασκευής του γραφενίου^[16]

Αυτές οι ιδιότητες έχουν ασκήσει ήδη τεράστια επίδραση στις βασικές αρχές της φυσικής, και κάνουν το γραφένιο αλλά και τα υλικά που βασίζονται σε αυτό υποσχόμενες πλατφόρμες ανάπτυξης για την ηλεκτρονική, τους σύνθετους αισθητήρες, τα spintronics, τη φωτονική και την οπτο-ηλεκτρονική. Ερευνώνται ήδη ποικίλες πιθανές εφαρμογές κυμαινόμενες από φωτοβολταϊκά πάνελ και συσκευές εκπομπής φωτός ως και οθόνες αφής, φωτο-ανιχνευτές, lasers, περιστροφικές βαλβίδες, ηλεκτρονικά υψηλών συχνοτήτων, κ.α. Η παρούσα «δεύτερη φάση» της έρευνας του γραφενίου, μετά από το βραβείο Νόμπελ σε Geim και Novoselov, εκτός από την εμβάθυνση της κατανόησης των θεμελιωδών πτυχών αυτού του υλικού, πρέπει να στοχεύσει στις εφαρμογές και τις διαδικασίες παραγωγής, και να διευρύνει την έρευνα σε άλλα διαστάτα υλικά και υβριδικά συστήματα.

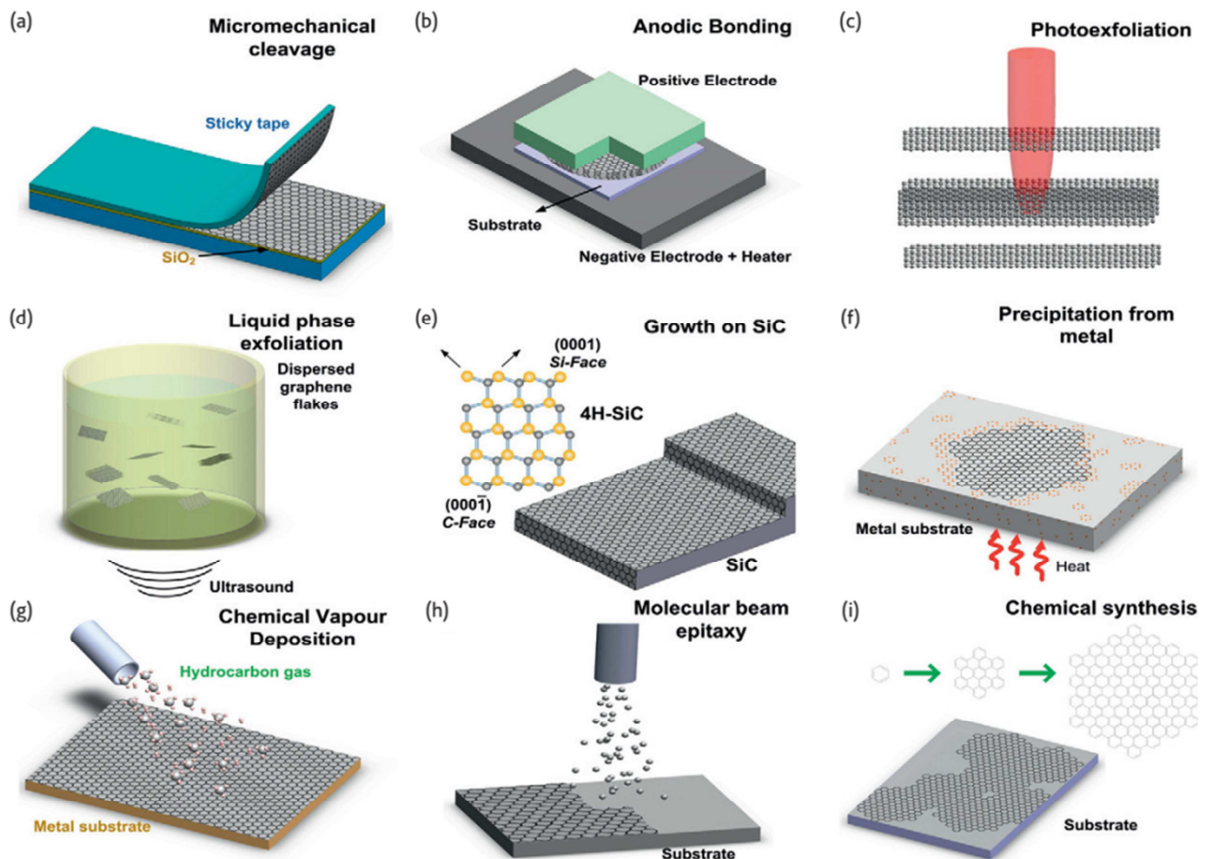


Εικόνα 11 Επιλογή μεθόδου παραγωγής γραφενίου, ανάλογα την εφαρμογή του^[17]

Η ολοκλήρωση αυτών των νέων υλικών θα μπορούσε να φέρει νέα διάσταση στις μελλοντικές τεχνολογίες, όπου γρηγορότερα, λεπτότερα,

ισχυρότερα και πιο εύκαμπτα υλικά είναι απαραίτητα. Εντούτοις, μεγάλης κλίμακας οικονομικώς αποδοτικές μέθοδοι παραγωγής απαιτούνται με ισορροπία μεταξύ της ευκολίας της επεξεργασίας και της ποιότητας υλικών.

Οι κύριες και τεχνολογικά νεότερες προσεγγίσεις παραγωγής γραφενίου αναφέρονται παρακάτω και συνοψίζονται στο επόμενο σχήμα.



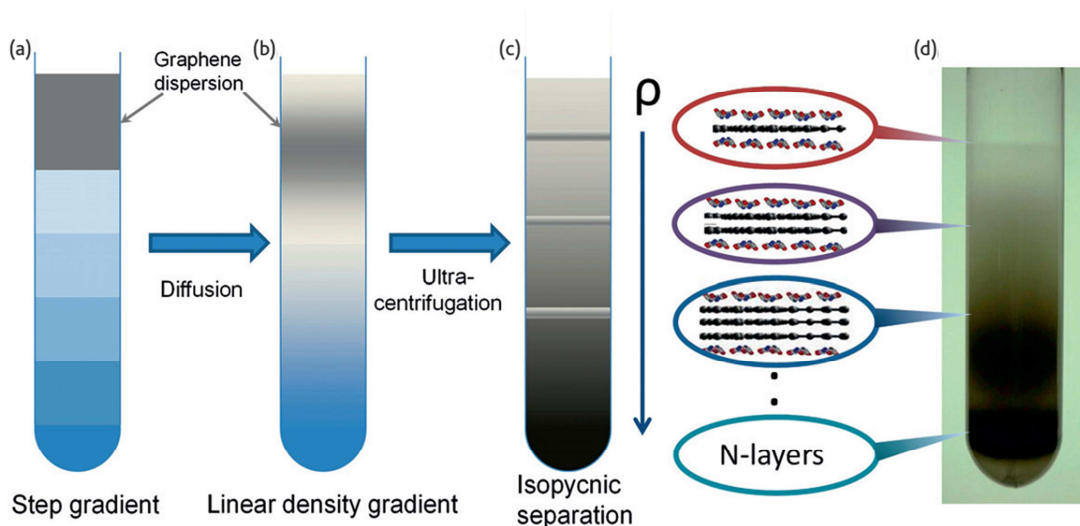
Εικόνα 12 Συνοπτικά οι διάφορες μέθοδοι παρασκευής γραφενίου^[16]

1) Ξηρά αποφλοίωση (Dry exfoliation)

Η ξηρά αποφλοίωση ή αλλιώς μηχανική αποφλοίωση είναι ο διαχωρισμός των διατεταγμένων σε στρώσεις υλικών (LM) σε ατομικά λεπτά φύλλα μέσω των μηχανικών, ηλεκτροστατικών, ή ηλεκτρομαγνητικών δυνάμεων στον αέρα, το κενό ή σε αδρανή περιβάλλοντα. Είναι ουσιαστικά η ίδια μέθοδος που εφάρμοσαν οι Geim και Novoselov και βασίζεται στη σταδιακή διχοτόμηση δείγματος HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) και την εναπόθεση των κομματιών του γραφενίου πάνω σε πυρίτιο.

2) Υγρή αποφλοίωση (LPE) (Liquid-phase-exfoliation)

Ο γραφίτης μπορεί επίσης να αποφλοιωθεί σε υγρό περιβάλλον εκμεταλλευόμενοι υπέρηχους για να εξαγάγουμε τα μεμονωμένα στρώματα, Σχ. 2d. Η υγρή αποφλοίωση (LPE) σαν διαδικασία περιλαμβάνει τρία βήματα: 1) διασπορά του γραφίτη μέσα σε ένα διαλύτη 2) την αποφλοίωση 3) και τον «καθαρισμό». Το τρίτο βήμα είναι απαραίτητο για το διαχωρισμό των αποφλοιωμένων από τις μη αποφλοιωμένες νιφάδες, και πραγματοποιείται συνήθως μέσω υπερφυγοκέντρωσης.



Εικόνα 13 Υγρή αποφλοίωση γραφενίου^[16]

3) Ανάπτυξη σε καρβίδιο πυριτίου SiC (Growth on SiC)

Η παραγωγή του γραφίτη από το SiC, Σχ. 2e, αναφέρθηκε από τον Acheson από το 1896 για εφαρμογές λιπαντικών. Σε αυτή τη μέθοδο, χρειαζόμαστε ένα υπόστρωμα από Καρβίδιο του Πυριτίου (SiC) πάνω στο οποίο εναποθέτουμε το GO και θερμαίνοντάς το άνω των 1000°C το υλικό μέσω της διαδικασίας γνωστή ως «γραφίτοποίηση» (graphitization), ανάγεται σε γραφένιο. Αποτελεί ιδιαίτερα προσφιλή διαδικασία, καθώς αφενός το πολύ-επίπεδο γραφένιο που σχηματίζεται έχει ιδιότητες του μονό-επίπεδου, αφετέρου, είναι μια διαδικασία η οποία επιτυγχάνεται με συνήθεις μεθόδους μικροηλεκτρονικής.

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

Σε αυτή τη μέθοδο εκμεταλλευόμαστε τη κρυσταλλική δομή μετάλλων όπως Ρουθίνιο (Ru), το Ιρίδιο (Ir) και τον Λευκόχρυσο (Pt). Το εκάστοτε υπόστρωμα υπόκειται σε λείανση της τάξης των nm, καθαρίζεται με χρήση υπέρηχων και στη συνέχεια τοποθετείται σε θάλαμο υψηλού κενού, ο οποίος θα ακτινοβοληθεί με Αργό. Η διαδικασία ολοκληρώνεται με τη θερμική αποσύνθεση αιθυλενίου.

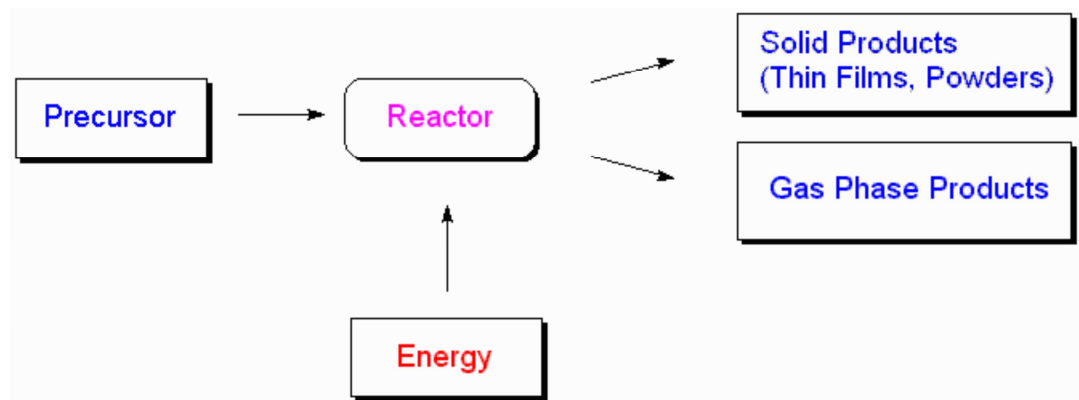
5) Απόθεση χημικού ατμού (Chemical vapor deposition CVD)

Η CVD είναι μια διαδικασία που χρησιμοποιείται ευρέως για εναπόθεση ή ανάπτυξη λεπτών φύλλων, κρυσταλλικών ή άμορφων, από τους στερεούς, υγρούς ή αεριώδεις προδρόμους πολλών υλικών. Η CVD είναι η κύρια μέθοδος για την εναπόθεση πολλών υλικών χρησιμοποιούμενων για υλικά ημιαγωγών αν και είναι ακόμα σχετικά νέα μέθοδος, αφού για πρώτη φορά χρησιμοποιήθηκε από τον Somanι το 2006 ο οποίος χρησιμοποίησε καμφορά σαν πρόδρομο επάνω σε επιφάνεια νικελίου.

Μία τυπική διαδικασία CVD περιλαμβάνει τη διάλυση του άνθρακα στην επιφάνεια υποστρώματος νικελίου ακολουθούμενη από κατακρήμνιση του άνθρακα πάνω στο υπόστρωμα με ψύξη του νικελίου. Το υπόστρωμα τοποθετείται έπειτα σε έναν θάλαμο CVD που βρίσκεται υπό κενό (10^{-3} Torr) και σε θερμοκρασία μικρότερη των 1000°C, ενώ πραγματοποιείται ροή αερίου υδρογονανθράκων. Το πάχος και η

κρυσταλλικότητα του τελικού προϊόντος καθορίζεται από το ρυθμό ψύξης και τη συγκέντρωση του άνθρακα που αρχικώς διαλύεται στην επιφάνεια του καταλυτικού υποστρώματος. Σημαντικό ρόλο στην ποιότητα του γραφενίου διαδραματίζει φυσικά και το είδος του υδρογονάνθρακα που θα χρησιμοποιηθεί στο θάλαμο.

Συνοπτικά θα περιγράψαμε τη μέθοδο αυτή λέγοντας ότι τοποθετούμε σε θάλαμο κενού το σώμα στο οποίο θέλουμε να εναποτεθούν οι ατμοί που θα μας δώσουν την επιθυμητή νανοδομή, στη συνέχεια το θερμαίνουμε και προσθέτουμε ένα σετ κατάλληλων χημικών αερίων τα οποία αντιδρούν μεταξύ τους και το προϊόν της αντίδρασης εναποτίθεται στο σώμα που βρίσκεται στο θάλαμο^[18].



Εικόνα 14 Η μέθοδος CVD^[18]

6) Επιταξία μοριακών δεσμών (Molecular beam epitaxy - MBE)

Με βάση τους μηχανισμούς ανάπτυξης που έχουμε μάθει τα τελευταία χρόνια σε μέταλλα, και συγκεκριμένα στο χαλκό Cu, είναι απίθανο ότι η παραδοσιακή MBE μπορεί να χρησιμοποιηθεί για δημιουργία αρκετά υψηλής ποιότητας SLG για να ανταγωνιστεί με τις άλλες διαδικασίες που συζητούνται ανωτέρω. Δεδομένου ότι η MBE στηρίζεται στις ατομικές ακτίνες των στοιχείων οι οποίες προσκρούουν στα υποστρώματα, είναι δύσκολο να αποτρέψουμε, ας πούμε τον άνθρακα, από την κατάθεση σε περιοχές όπου το γραφένιο έχει

δημιουργηθεί ήδη. Επομένως, εφόσον η MBE είναι μια θερμική διαδικασία, ο άνθρακας αναμένεται να κατατεθεί σε άμορφη ή ναοκρυσταλλική φάση. Κάποιος εντούτοις μπορεί να προβλέψει τη χρήση της χημικής επίταξης ακτίνων (CBE) για να παραχθεί γραφένιο με καταλυτικό τρόπο, εκμεταλλευμένος τη δυνατότητα της CBE να αναπτύξει ή να καταθέσει πολλαπλά υλικά, όπως διηλεκτρικά ή μονοστρωματικά, πάνω στο γραφένιο, για να δημιουργήσουμε ετεροδομές.

Σαν διαδικασία είναι πολυδάπανη και απαιτεί αντιδραστήρα υπερύψηλου κενού (10^{-10} torr) ενώ οι ρυθμοί εναπόθεσης είναι πολύ αργοί^[19].

7) Θερμικά-οδηγούμενη μετατροπή του άμορφου άνθρακα και άλλων πηγών άνθρακα

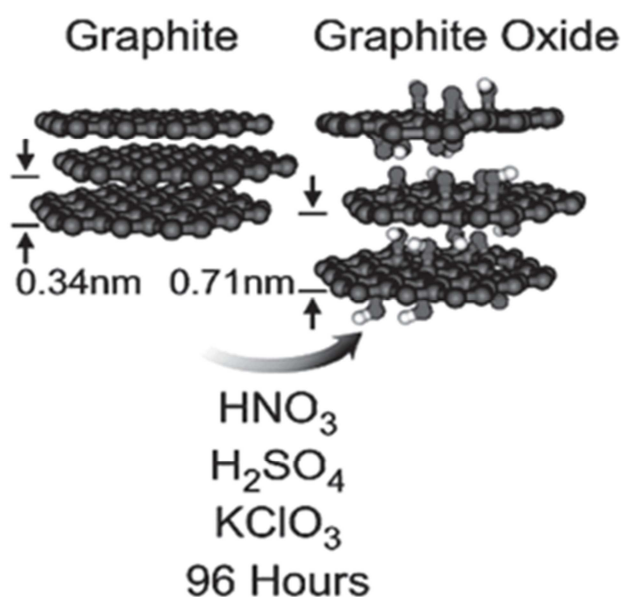
Η μέθοδος αυτή θα μπορούσε να εκμεταλλευτεί την εκτενή τεχνογνωσία στην άμορφη απόθεση άνθρακα σε οποιοδήποτε είδος υποστρωμάτων (συμπεριλαμβανομένων των διηλεκτρικών) που έχει αναπτυχθεί τα προηγούμενα 40 χρόνια. Η διαδικασία μπορεί να ακολουθήσει δύο κύριες προσεγγίσεις: 1) ανόπτηση μετά από την απόθεση ή 2) ανόπτηση κατά τη διάρκεια της απόθεσης. Η ανόπτηση μετά από την απόθεση απαιτεί συνθήκες κενού και πραγματοποιείται σε διαφορετικές θερμοκρασίες ανάλογα το τύπο του άνθρακα και τη παρουσία άλλων στοιχείων όπως το υδρογόνο ή το άζωτο. Η ανόπτηση κατά τη διάρκεια της απόθεσης πραγματοποιείται σε μικρότερες θερμοκρασίες επίσης με τη παρουσία των άνω αερίων και μεταβάλλει τους δεσμούς από sp^3 σε sp^2 δίνοντας γραφίτική δομή στο τελικό προϊόν.

8) Χημική σύνθεση

Η σύνθεση του γραφενίου μέσω χημικών διεργασιών περιλαμβάνει την αρχική παρασκευή του οξειδίου του γραφίτη με τη χρήση της μεθόδου των Hummers και Offeman, η οποία περιλαμβάνει την ανάμιξη του γραφίτη σε διάλυμα θειικού οξέος (H_2SO_4), νιτρικού νατρίου ($NaNO_3$) και υπερμαγγανικού καλίου ($KMnO_4$). Το προϊόν υπόκειται σε λουτρό υπερήχων που του δίνει

ομογενή και σταθερή δομή. Στη συνέχεια με χρήση αναγωγικών μέσων (κυρίως υδραζίνης) απομακρύνονται τα μόρια οξυγόνου βελτιώνοντας σημαντικά την αγωγιμότητα^[17].

1.6 Οξείδιο του γραφενίου(GO)



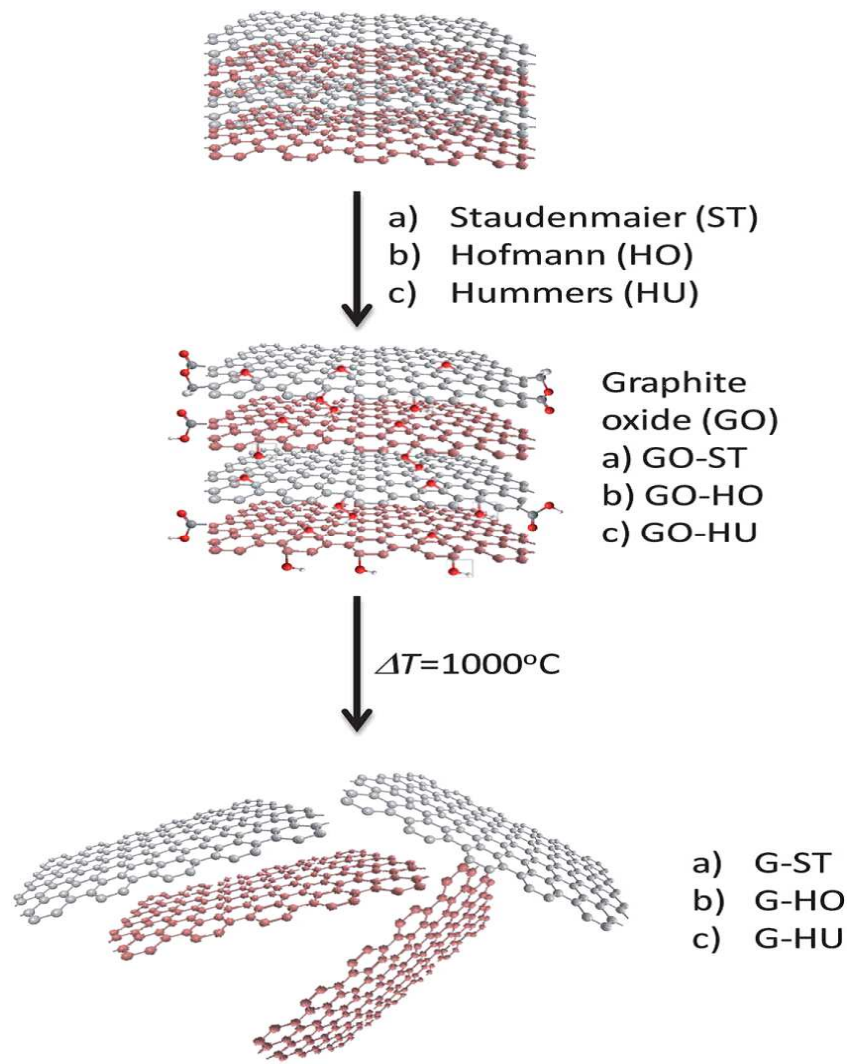
Εικόνα 15 Παρασκευή GO με τη μέθοδο του Staudenmaier^[20]

Υπάρχουν τρεις κύριοι μέθοδοι παρασκευής οξειδίου του γραφίτη, ανάλογα τους οξειδωτικούς παράγοντες που χρησιμοποιούνται. Η μέθοδος του Staudenmaier (ST) που πραγματοποιείται με ατμίζον νιτρικό οξύ (HNO₃), πυκνό δ/μα H₂SO₄ και χλωριούχο κάλιο (KClO₃), του Hofmann (HO) που χρησιμοποιεί πυκνό HNO₃, πυκνό H₂SO₄ και KClO₃ και η μέθοδος του Hummers (HU) που χρησιμοποιεί πυκνό H₂SO₄ αντί του HNO₃, NaNO₃ και KMnO₄. Σε αντίθεση με το αμιγές γραφένιο, η επιφάνεια του οξειδίου του γραφίτη είναι ισχυρά τροποποιημένη με ομάδες υδροξυλίων πάνω στο sp³ υβριδισμένο ανθρακικό πλέγμα και με καρβονυλικές και καρβοξυλικές ομάδες προσδεδεμένες στις άκρες των sp² ανθρακικών ατόμων. Για αυτό το λόγο το οξείδιο του γραφίτη είναι μία ιδιαίτερα υδρόφιλη δομή η οποία με κατάλληλη τροποποίηση

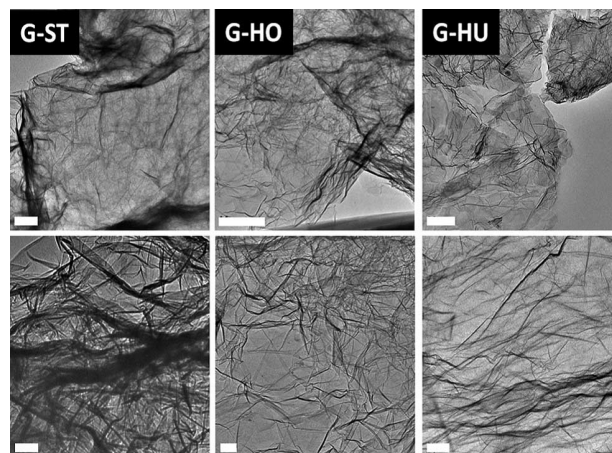
μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό οξειδίου του γραφενίου(GO). Παρά το γεγονός ότι οξείδιο του γραφίτη και οξείδιο του γραφενίου μοιράζονται παρόμοιες χημικές ιδιότητες όσον αφορά στις επιφανειακά προσδεδεμένες ομάδες που κατέχουν, η δομή τους διαφέρει σημαντικά^[21].

Το οξείδιο του γραφενίου εξαιτίας του κατεστραμμένου ανθρακικού δικτύου χαρακτηρίζεται ως μονωτικό υλικό και εμφανίζει σημαντικό αριθμό ατελειών και παραμορφώσεων, οι οποίες μπορούν να αντιστραφούν και να επαναφέρουν την αγωγιμότητα του υλικού σε υψηλά επίπεδα, με τη χρήση αναγωγικών μέσων. Η χρήση της υδραζίνης (hydrazine) ως ενός ισχυρού αναγωγικού μέσου, αποδεικνύεται ιδιαίτερα αποδοτική, καθώς δεν αντιδρά με το νερό και δημιουργεί πολύ λεπτά υμένια γραφίτη. Η απομάκρυνση των μορίων οξυγόνου κατά την αναγωγή καθιστά το ανοιγμένο GO (reduced graphene oxide – rGO) λιγότερο υδρόφιλο.

Μία άλλη προσέγγιση λήψης του GO είναι η προσφορά θερμότητας (Thermalreduction), μέσω της οποίας πραγματοποιείται η απομάκρυνση των υδροξυλομάδων από την επιφάνεια του. Ένα σχηματικό διάγραμμα της διαδικασίας για την παραγωγή θερμικά ανοιγμένου γραφενίου παρατηρούμε παρακάτω.



Εικόνα 16 Σχηματική αναπαράσταση παραγωγής οξειδίου του γραφίτη και ανοιγμένου οξειδίου του γραφενίου^[21]



Εικόνα 17 Transmission Electron Microscopy - TEM του G-ST, G-HO και G-HU όπου παρατηρείται αναδίπλωση των φύλλων rGO, αλλά είναι ευδιάκριτα μονά έως λίγα στρώματα φύλλων γραφενίου^[21]

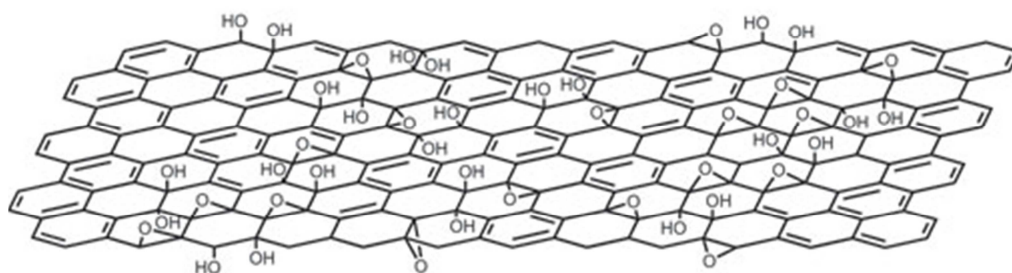
Στην πραγματικότητα, το GTO ήταν παρασκευασμένο από το 1859 από τον Brodie για τον υπολογισμό του ατομικού βάρους του άνθρακα του γραφίτη. Κατόπιν, οι Staudenmaier και Hummers πρότειναν τις δικές τους μεθόδους που βελτίωσαν την ασφάλεια του πειράματος της οξείδωσης και μείωσαν τον σχηματισμό δηλητηριωδών αερίων κατά τη διαδικασία αυτή. Από τότε, η οξείδωση του γραφίτη δεν είχε συγκεντρώσει ιδιαίτερη προσοχή μέχρι προσφάτως που λήφθηκε ως η πιο υποσχόμενη διαδρομή για τη μαζική παραγωγή γραφενίου, ακολουθούμενη από τη διαδικασία της αποφλοίωσης και της αναγωγής. Μερικές τροποποιήσεις έχουν γίνει στη διαδικασία οξείδωσης βασισμένες στη μέθοδο Hummers.

Εντούτοις, ο χρόνος της αντίδρασης είναι ακόμα μεγάλος. Επιπλέον, κάποιες εργασίες έχουν ορίσει το βαθμό οξείδωσης του γραφίτη ώστε αυτός να είναι αποδοτικά αποφλοιωμένος σε ενιαία στρώματα^[22].

Ένα ιδανικό φύλλο γραφενίου αποτελείται από μόνο τριγωνικούς sp^2 δεσμούς ατόμων άνθρακα και είναι τέλεια επίπεδα εκτός από μικροσκοπικούς κυματισμούς. Τα υποκατεστημένα με οξυγόνα φύλλα GO αποτελούνται εν μέρει από sp^3 δεσμών ατόμων άνθρακα, τα οποία είναι μετατοπισμένα ελαφρώς επάνω ή κάτω από το επίπεδο του γραφενίου.

Η αποφλοίωση του GTO εξαρτάται από το πόσο προσελκύουν τα στρώματα γραφενίου το ένα το άλλο και πόσο ισχυρή είναι η αντίδραση μεταξύ των στρωμάτων και του διαλύτη, δηλ., στο διάστημα μεταξύ στρωμάτων και λειτουργικών ομάδων που διαμορφώνεται στις πλευρές των φύλλων, όπου το διάστημα των στρωμάτων συσχετίζεται με το βαθμό οξείδωσης, αλλά όχι με αναλογικό τρόπο. Λαμβάνοντας υπόψη τη μείωση, ο βαθμός οξείδωσης πρέπει να είναι ελεγχόμενος για να υπάρχει η πιθανότητα απόκτησης ενιαίου στρώματος GO από το GTO. Εντούτοις, ο μηχανισμός οξείδωσης και η δομή του GTO είναι ακόμα αόριστα λόγω της νάνο-ιστομετρικής δομής και της έντονα υγροσκοπικής φύσης του. Οι Lerf και Klinowski πρότειναν ένα δομικό πρότυπο του GTO βασισμένο στον Hummers, σύμφωνα με το οποίο, το GTO περιέχει δύο είδη τυχαία διανεμημένων περιοχών: αρωματικές περιοχές με ανοξειδομένα δαχτυλίδια βενζολίου και περιοχές με αλειφατικά εξαμελή δαχτυλίδια. Το σχετικό μέγεθος των δύο περιοχών εξαρτάται από το

βαθμό οξείδωσης, από το υδροξύλιο και τις εποξιδικές ομάδες που βρίσκονται στο εσωτερικό του GTO και τις καρβοξυλικές ομάδες (COOH) στις άκρες των στρωμάτων. Ο Wilson και οι συνεργάτες του διαπίστωσαν ότι αυτό το πρότυπο ήταν σύμφωνο με τις παρατηρήσεις που είχαν κάνει βασιζόμενοι στο μικροσκόπιο μετάδοσης και απορρόφησης ηλεκτρονίων με απεικόνιση και διάθλαση (SEM). Τα στρώματα παρέμειναν επίπεδα με κάποια αυλακώδη διαστρέβλωση από τις ομάδες οξυγόνου.



Εικόνα 18 Πρότυπη δομή του GO^[23]

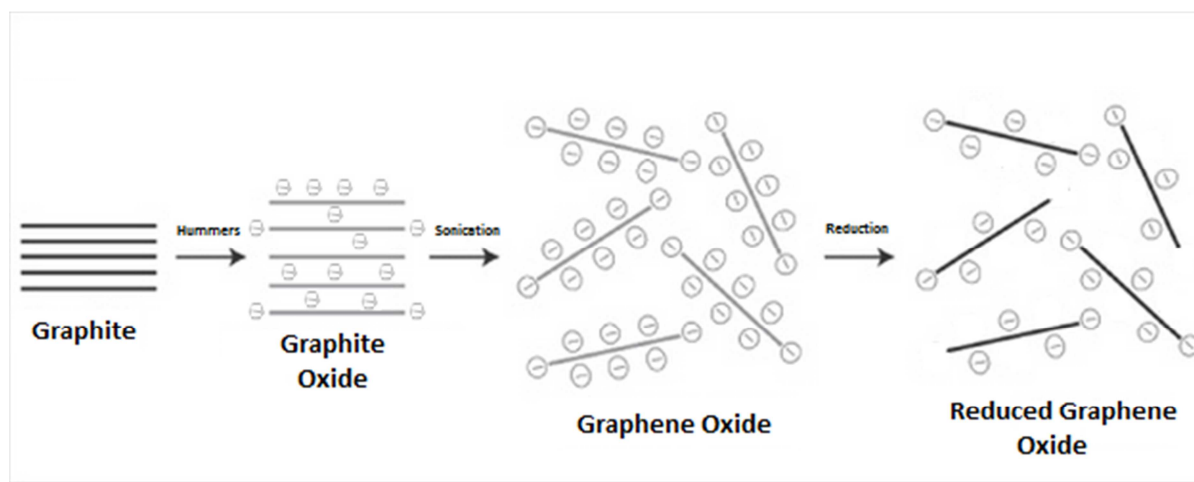
Διάφορες πρόωρες έρευνες έχουν προτείνει δομικά πρότυπα για το GO με ένα κανονικό δικτυωτό πλέγμα που αποτελείται από ιδιαίτερες επαναλαμβανόμενες μονάδες, και το ευρέως αποδεκτό πρότυπο του GO που προτάθηκε από τους Lerf και Klinowski είναι ένα νανοστοιχειομετρικό πρότυπο, όπου το πλάνο άνθρακα είναι διακοσμημένο με υδροξύλικες και εποξιδικές λειτουργικές ομάδες.

Οι ομάδες καρβονυλίων είναι επίσης παρούσες πιθανότατα ως καρβοξυλικά οξέα κατά μήκος της άκρης φύλλων αλλά και ως οργανικές ατέλειες καρβονυλίων μέσα στο φύλλο. Πρόσφατα, μελέτη με πυρηνικό μαγνητικό συντονισμό (NMR) και μελέτες φασματοσκοπίας του GO έχουν κάνει μικρές τροποποιήσεις στην προτεινόμενη δομή και συμπεριλαμβάνουν τη παρουσία 5μελών ή 6μελών δακτυλίων λακτόζης στην περιφέρεια των φύλλων γραφίτη όπως και την παρουσία εστέρων και τριτογενών αλκοόλων στην επιφάνεια, αλλά οι εποξιδικές και αλκοολικές Δεδομένου ότι ένα φωτόνιο περιέχει περισσότερη ενέργεια από όση μπορεί να φέρει ένα ηλεκτρόνιο, ένα μεγάλο μέρος της ενέργειας που περιλαμβάνεται στο εισερχόμενο φως χάνεται ως θερμότητα. Τώρα, νέες έρευνες αποκαλύπτουν ότι όταν το γραφένιο

απορροφά ένα φωτόνιο παράγει πολλαπλάσια ηλεκτρόνια ικανά για δημιουργία μεγαλύτερου ρεύματος. Αυτό σημαίνει ότι εάν κατασκευαστούν φωτοβολταϊκές συσκευές με βάση με το γραφένιο, θα μπορούσαν να είναι αποδοτικότερες από τις συσκευές που χρησιμοποιούμε σήμερα^[24].

1.7 Από οξείδιο του γραφίτη σε GO^[25]

Προκειμένου να μετατραπεί το από γραφίτη οξείδιο σε οξείδιο γραφενίου, μερικές μέθοδοι είναι δυνατές. Οι πιο κοινές τεχνικές είναι με τη χρήση υπερήχων, του ανακατώματος, ή ενός συνδυασμού των δύο. Η υπερήχηση είναι ένας χρόνο-αποδοτικός τρόπος και είναι εξαιρετικά επιτυχής στη δημιουργία γραφενίου (σχεδόν στα επίπεδα πλήρους αποφλοιώσης), αλλά μπορεί επίσης να βλάψει τις νιφάδες γραφενίου, μειώνοντας το μέγεθος επιφάνειάς τους από τα μικρο σε νάνο και παράγει επίσης μια ευρεία ποικιλία μεγεθών φύλλων γραφενίου. Το μηχανικό ανακάτωμα είναι μια λιγότερο «αδέξια» προσέγγιση, αλλά μπορεί να πάρει πολύ περισσότερο χρόνο για να ολοκληρωθεί.



Εικόνα 19 Από τον γραφίτη στο ανηγμένο οξείδιο γραφενίου^[26]

1.8 Ανηγμένο οξείδιο γραφενίου^[25]

Η αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου για τη παραγωγή του rGO είναι μια εξαιρετικά ζωτικής σημασίας διαδικασία δεδομένου ότι ασκεί

μεγάλη επίδραση στην ποιότητα του τελικού rGO, και επομένως θα καθορίσει πόσο το παραγόμενο rGO θα προσεγγίζει από την άποψη της δομής, το καθαρό γραφένιο. Σε διαδικασίες μεγάλης κλίμακας όπου οι μηχανικοί πρέπει να χρησιμοποιήσουν μεγάλες ποσότητες γραφενίου για βιομηχανικές εφαρμογές όπως για αποθήκευση ενέργειας, το rGO είναι η προφανέστερη λύση, λόγω της σχετικής ευκολίας στη δημιουργία επαρκών ποσοτήτων γραφενίου και στα επιθυμητά ποιοτικά επίπεδα.

Όπως θα αναμέναμε, υπάρχουν πολλοί τρόποι επίτευξης της μείωσης, αν και είναι όλες βασισμένες σε χημικά, θερμικά ή ηλεκτροχημικά μέσα. Μερικές από αυτές τις τεχνικές είναι σε θέση να παραγάγουν πολύ υψηλής ποιότητας rGO, παρόμοια με το καθαρό γραφένιο, αλλά μπορεί να είναι σύνθετες ή χρονοβόρες στη πραγματοποίησή τους. Στο παρελθόν, οι επιστήμονες έχουν δημιουργήσει rGO από GO με:

- Επεξεργασία του GO με την ένυδρη ουσία υδραζίνη και διατήρηση του διαλύματος σε 100 °C για 24 ώρες.
- Έκθεση του GO σε πλάσμα υδρογόνου για μερικά δευτερόλεπτα
- Έκθεση του GO σε μια μορφή ισχυρού παλμικού φωτός, όπως εκείνο που παράγεται με φωτο-σωλήνες XENON.
- Θέρμανση υδατικού διαλύματος GO σε διάφορες θερμοκρασίες και για διαφορετικούς χρόνους.
- Αντίδραση του GO με μία αναγωγική ουσία, όπως η ουρία και μετέπειτα θέρμανση του διαλύματος ώστε η ουρία να απελευθερώσει τα αέρια αναγωγής.
- Απευθείας θέρμανση του GO σε υψηλές θερμοκρασίες
- Με τη χρήση Κυκλικής βολταμετρίας με γραμμική σάρωση (Linear sweep voltammetry)

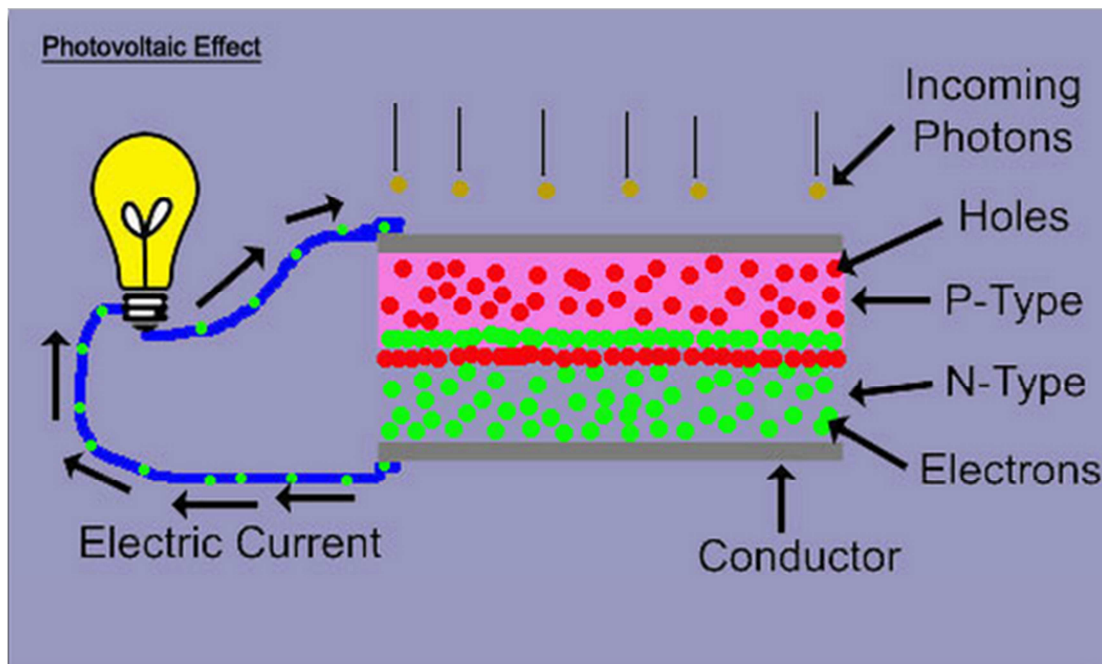
Και αυτές είναι απλά μερικές από τις μεθόδους που έχουν χρησιμοποιηθεί έως τώρα.

Το τελικό παράδειγμα που δόθηκε ανωτέρω θα μπορούσε τελικά να είναι το μέλλον της παραγωγής rGO σε μεγάλη κλίμακα. Η ηλεκτροχημική μείωση του οξειδίου του γραφενίου είναι μια μέθοδος που έχει αποδειχθεί ικανή να παράξει υψηλής ποιότητας rGO.

Αυτή η διαδικασία περιλαμβάνει την επικάλυψη διάφορων υποστρωμάτων όπως το γυαλί ή το οξειδίο κασσίτερου ίνδιου με ένα πολύ λεπτό στρώμα του οξειδίου γραφενίου. Κατόπιν, ηλεκτρόδια τοποθετούνται σε κάθε πλευρά του υποστρώματος, που δημιουργούν ένα κύκλωμα μέσω του GO. Τέλος, πραγματοποιείται γραμμική voltammetry του GO σε έναν απομονωτή φωσφορικού άλατος νατρίου σε διάφορες τάσεις. Στα 0.6 Volt η μείωση άρχισε, και η μέγιστη μείωση παρατηρήθηκε στα 0.87 Volt. Το προκύπτον ηλεκτροχημικά rGO παρουσίασε πολύ υψηλή αναλογία άνθρακα-οξυγόνου και ηλεκτρονικές μετρήσεις αγωγιμότητας υψηλότερες από αυτές του ασημιού (8500 S/m, έναντι κατά προσέγγιση 6300 S/m για το ασήμι). Άλλα οφέλη αυτών των τεχνικών είναι ότι δεν υπάρχει καμία επικίνδυνη χημική ουσία, που σημαίνει κανένα τοξικό απόβλητο. Δυστυχώς, η εξελιξιμότητα αυτής της τεχνικής είναι αμφισβητούμενη λόγω της δυσκολίας στην μαζική κατάθεση GO επάνω στα ηλεκτρόδια.

2.0 Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο^[28]

Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο ανακαλύφθηκε το 1839 από το Edmund Becquerel, ένα Γάλλο πειραματικό φυσικό που πειραματίστηκε με ένα ηλεκτρολυτικό κύτταρο φτιαγμένο από δύο μεταλλικά ηλεκτρόδια. Ο Becquerel διαπίστωσε ότι ορισμένα υλικά παράγαν μικρό ηλεκτρικό ρεύμα όταν εκτίθενται στο φως. Το 1905, ο Einstein εξήγησε το φωτοβολταϊκό φαινόμενο, και έβαλε τις βάσεις για τη θεωρητική κατανόηση του φαινομένου. Όταν τα φωτόνια στο UV εύρος φωτίζονται σε μεταλλική επιφάνεια, ελεύθερα ηλεκτρόνια δραπετεύουν από την επιφάνεια του μετάλλου λόγω της ενέργειας διέγερσης από το συναφές φως και εκτινάσσονται έπειτα στην ατμόσφαιρα αφήνοντας πίσω τους οπές. Στις περισσότερες περιπτώσεις, όταν τα φωτόνια διεγείρουν ηλεκτρόνια από την κατάσταση ηρεμίας αυτά επανέρχονται σταδιακά. Εντούτοις, στις φωτοβολταϊκές συσκευές, τα διεγερμένα ηλεκτρόνια και οι παραχθείσες οπές πρέπει να συλληχθούν χωριστά ώστε να υπάρξει μετακίνηση φορτίου, δηλαδή ρεύμα.

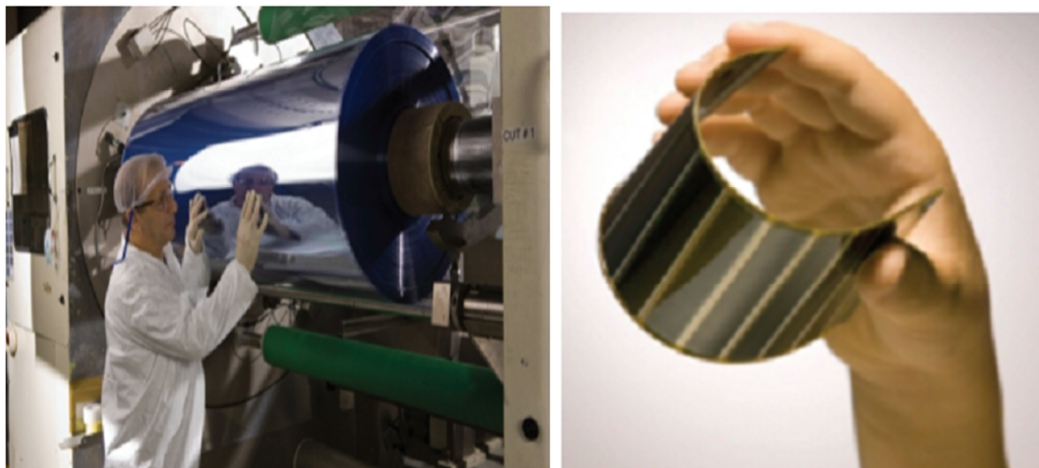


Εικόνα 20 Φωτοβολταϊκό φαινόμενο^[29]

2.1 Οργανικά Φωτοβολταϊκά^[27]

Τα κλασικά φωτοβολταϊκά με βάση το πυρίτιο, το γερμάνιο κ.α. τέτοιου τύπου ημιαγωγικά υλικά, έχουν υψηλό κόστος κατασκευής σε σύγκριση με τις εναλλακτικές τεχνολογίες ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Οι κρύσταλλοι πυριτίου απαιτούν πολλαπλά βήματα ενεργοβόρας εντατικής επεξεργασίας σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, οδηγώντας τις σχετικές διατάξεις σε ιδιαίτερα μεγάλο κόστος κατασκευής άρα και ιδιαίτερα μεγάλο χρόνο οικονομικής απόσβεσης^[35]. Παρ' όλα αυτά, υπάρχει μεγάλο ενδιαφέρον αφού τα φωτοβολταϊκά είναι η μόνη πραγματική φορητή και ανανεώσιμη πηγή ενέργειας. Το μεγάλο κόστος στην παραγωγή φωτοβολταϊκών κυττάρων έγκειται στη δαπανηρή επένδυση σε τεχνολογίες επεξεργασίας ημιαγωγών. Λόγω αυτού, η σκέψη για φωτοβολταϊκά στοιχεία που στηρίζονται σε λεπτούς πλαστικούς φορείς που κατασκευάζονται από τεχνικές επίστρωσης και εκτύπωσης και συσκευάζονται με τεχνικές πλαστικοποίησης (συνήθως με περιστρεφόμενα ρολά roll-to-roll) δεν είναι μόνο ενδιαφέρουσα αλλά και ιδιαίτερα ελκυστική από την άποψη κόστους. Αυτή λοιπόν η ανάγκη για τεχνολογίες παραγωγής σε μεγάλο όγκο επιφάνειας επίστρωσης με μικρό κόστος παραγωγής είναι και η κύρια αιτία έρευνας αφού οι ημιαγωγοί οργανικών υλικών, έχουν μεγάλες δυνατότητες να εκπληρώσουν αυτές

τις απαιτήσεις, αν και, ακόμα και σήμερα το κύριο μειονέκτημά τους είναι η απόδοση τους στη μετατροπή ενέργειας η οποία παραμένει χαμηλή, της τάξης περίπου του 10% σε σχέση με το 25% των συμβατικών φωτοβολταϊκών.



Εικόνα 21 Roll-to-roll παραγωγή οργανικών φωτοβολταϊκών^[35]

Σήμερα υπάρχουν τρεις τύποι οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων: οι ηλεκτροχημικές, οι οργανικές που βασίζονται σε μικρά οργανικά μόρια(κυρίως χρωστικές) και οι πολυμερικές. Οι μεγαλύτερες ενεργειακές αποδόσεις (11%) έχουν επιτευχθεί στις ηλεκτροχημικές διατάξεις (που είναι γνωστές ως Gratzel cells), οι οποίες βασίζονται σε νανοκρυσταλλικό TiO_2 και οργανικές χρωστικές^[35].

Οι οργανικές φωτοβολταϊκές διατάξεις (OPVs) έχουν σαν δομική τους μονάδα την οργανική φωτοβολταϊκή κυψελίδα (OSC – Organic Solar Cell ή αλλιώς PSC – Plastic Solar Cell). Η OSC χρησιμοποιεί οργανικά ηλεκτρονικά υλικά, όπως αγώγιμα οργανικά πολυμερή ή μικρότερα οργανικά μόρια κατάλληλα για την δημιουργία ηλεκτρικού φορτίου από την απορρόφηση του φωτός και για την μεταφορά του φορτίου αυτού στους ειδικούς ακροδέκτες της διάταξης.

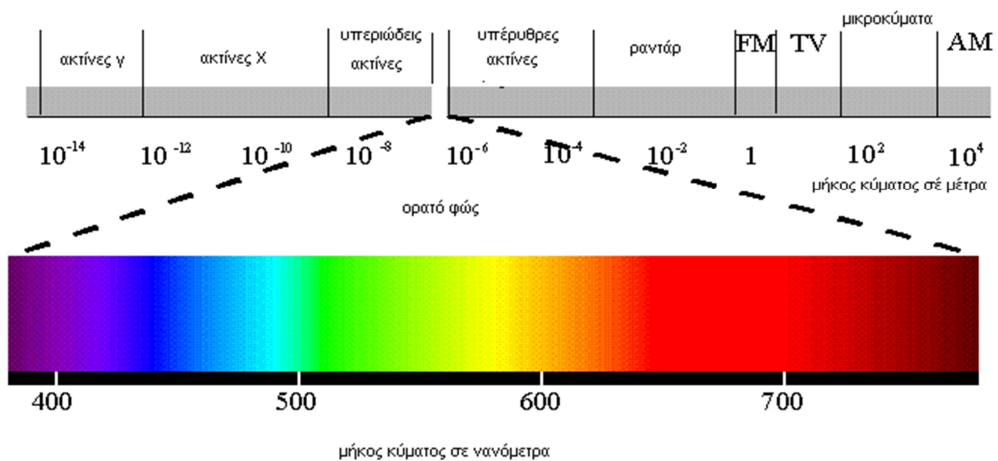
Εκτός από το χαμηλό κόστος, σημαντικό πλεονέκτημά αποτελεί η δυνατότητα παραγωγής τους σε συνθήκες περιβάλλοντος δωματίου, χωρίς να απαιτούνται συνθήκες υψηλού κενού ή υψηλές θερμοκρασίες, όπως απαιτεί για παράδειγμα η παρασκευή των silicon wafers. Επίσης, η ευκαμψία των οργανικών αγώγιμων πολυμερών τα καθιστά ικανά να

χρησιμοποιηθούν υπό συνθήκες κάμψης ή στρέψης της OSC χωρίς να επηρεάζεται αισθητά η απόδοση της OPV. Από την άλλη, η κρυσταλλική δομή των ανόργανων ημιαγωγών τους προσδίδει σκληρότητα μεν, αλλά αδυναμία προσαρμογής σε παρόμοιες συνθήκες.

Επιπλέον, ο συντελεστής οπτικής απορρόφησης των οργανικών πολυμερών είναι υψηλός. Αυτό σημαίνει πως μεγάλη ποσότητα ηλιακής ακτινοβολίας μπορεί να απορροφηθεί από σχετικά μικρή ποσότητα τέτοιου υλικού, μειώνοντας έτσι ακόμα περισσότερο το κόστος κατασκευής.

2.2 Αρχή λειτουργίας οργανικών φωτοβολταϊκών^[30]

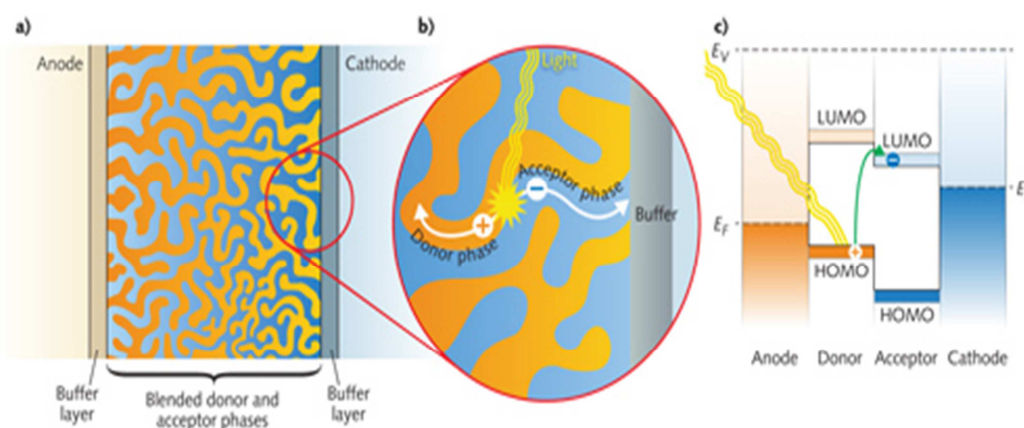
Οι φωτοβολταϊκές κυψελίδες παράγουν ηλεκτρική ενέργεια από το φως του ήλιου μέσω πολλών βημάτων και διαδικασιών ενεργειακής μετατροπής. Το φως αποτελείται από πακέτα ενέργειας, αποκαλούμενα φωτόνια, η ενέργεια των οποίων εξαρτάται από τη συχνότητα ή το χρώμα του φωτός. Το ηλιακό φάσμα καλύπτει μήκη κύματος από τις υπεριώδεις έως τις υπέρυθρες σειρές μήκους κύματος. Μόνο το 30% του φωτός είναι στο μήκος κύματος του ορατού φωτός, ενώ πάνω από το 50% είναι στο υπέρυθρο. Τα φωτόνια στο UV και ορατό φάσμα έχουν αρκετή ενέργεια για να φορτίσουν ηλεκτρόνια σε ημιαγωγίμο υλικό, και αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά για την παραγωγή φορτίων. Τα κύματα της υπέρυθρης ακτινοβολίας (Infrared – IR) όμως είναι αδύναμα να παραγάγουν την ηλεκτρική ενέργεια μέσω της συμβατικής τεχνολογίας PV.



Εικόνα 22 Μήκη κύματος ορατής ακτινοβολίας^[31]

Γενικά, η λειτουργία των OPVs είναι διαφορετική από αυτή σε κλασσικές ανόργανες διατάξεις, αλλά σχετικά απλή. Η κύρια διαφορά των οργανικών από τις ανόργανες διατάξεις είναι ότι η απορρόφηση φωτός δεν δημιουργεί ελεύθερους φορείς φορτίου αλλά δεσμευμένους, με το δεσμευμένο ζευγάρι θετικού και αρνητικού φορτίου να είναι γνωστό ως εξιτόνιο. Το φωτοενεργό υλικό, που συνήθως είναι ένα μείγμα πολυμερούς με κάποια νανοδομή, τοποθετείται μεταξύ δύο ηλεκτροδίων, ενός διαφανούς, απ' όπου εισέρχεται το φως, και ενός μεταλλικού, σαν παράδειγμα από αλουμίνιο. Όταν φωτιστεί το φωτοενεργό υλικό, το φως που απορροφάται διεγείρει τα ηλεκτρόνια του πολυμερούς. Η διέγερση αυτή έχει σαν αποτέλεσμα την απομάκρυνση των ηλεκτρονίων από τον πυρήνα, οπότε το πολυμερές εμφανίζεται σαν να σχηματίζεται από δύο τμήματα, ένα με θετικό και ένα με αρνητικό φορτίο. Ο συνδυασμός των δύο αντίθετων φορτίων είναι το εξιτόνιο, το οποίο μπορεί να διαχωριστεί σε «ελεύθερα» φορτία μέσω ενός ηλεκτρικού πεδίου. Σε πρώτη προσέγγιση, ο διαχωρισμός των εξιτονίων μπορεί να επιτευχθεί από το εσωτερικό πεδίο που δημιουργεί το διαφορετικό δυναμικό ιονισμού των δύο ηλεκτροδίων. Όμως, τα «ελεύθερα» φορτία που δημιουργούνται μπορούν να επανασυνδεθούν μετά από μετακίνηση τους κατά μερικές δεκάδες nm (10^{-9} m), απόσταση πολύ μικρότερη από τη διαδρομή που πρέπει να διανύσουν μέχρι τα ηλεκτρόδια. Για να ενισχυθεί ο διαχωρισμός των εξιτονίων αλλά και να ελαχιστοποιηθεί η επανασύνδεση των φορέων φορτίου, μπορεί να ενσωματωθεί μέσα στο πολυμερές ένα επιπλέον, συνήθως ανόργανο αλλά και μερικές φορές οργανικό, υλικό, το οποίο μπορεί να υποδέχεται και να μεταφέρει ηλεκτρόνια. Η ανάμειξη των δύο υλικών (διεσπαρμένη ετεροεπαφή –

bulk heterojunction), του πολυμερούς που αποδίδει ηλεκτρόνια και του ανόργανου που τα υποδέχεται, προκαλεί την ανάπτυξη διεπιφανειών μεταξύ διαφορετικών υλικών (ετεροεπαφές), όπου αναπτύσσεται εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο που προκαλεί διαχωρισμό των εξιτονίων. Στη συνέχεια, το πολυμερές-δότης ηλεκτρονίων και ο δέκτης ηλεκτρονίων μεταφέρουν τα θετικά και τα αρνητικά φορτία αντίστοιχα στα ηλεκτρόδια. Μια πυκνή κατανομή των διεπιφανειών μέσα στο σύνθετο υλικό εγγυάται μία αποδοτική δημιουργία και μετακίνηση των φορέων φορτίου^[35].



Εικόνα 23 Λειτουργία οργανικού φωτοβολταϊκού^[36]

2.3 Εφαρμογή γραφενίου και παραγώγων του σε οργανικά φωτοβολταϊκά^[32]

Τα συμβατικά υλικά που μετατρέπουν το φως σε ηλεκτρική ενέργεια, όπως το αρσενίδιο γαλλίου και το πυρίτιο, παράγουν ένα ενιαίο ηλεκτρόνιο για κάθε φωτόνιο που απορροφούν. Δεδομένου ότι ένα φωτόνιο περιέχει περισσότερη ενέργεια από όση μπορεί να φέρει ένα ηλεκτρόνιο, ένα μεγάλο μέρος της ενέργειας που περιλαμβάνεται στο εισερχόμενο φως χάνεται ως θερμότητα. Τώρα, νέες έρευνες αποκαλύπτουν ότι όταν το γραφένιο απορροφά ένα φωτόνιο παράγει πολλαπλάσια ηλεκτρόνια ικανά για δημιουργία μεγαλύτερου ρεύματος. Αυτό σημαίνει ότι εάν κατασκευαστούν φωτοβολταϊκές συσκευές με βάση με το γραφένιο, θα μπορούσαν να είναι αποδοτικότερες από τις συσκευές που χρησιμοποιούμε σήμερα.

Αν και η έρευνα υπάγεται μόνο σε πιθανές ηλιακές εφαρμογές, δείχνει ότι το γραφένιο θα μπορούσε να θεωρηθεί υποψήφιο για χρήση στα αποκαλούμενα «ηλιακά πάνελ τρίτης γενιάς». Ο όρος αναφέρεται στις ακόμα αναπτυσσόμενες τεχνολογίες που θα υπερνικούσαν τα φυσικά όρια των συμβατικών ηλιακών πάνελ και θα έφθαναν σε πολύ υψηλότερες αποδόσεις. Τα σημερινά πάνελ πυριτίου έχουν ένα θεωρητικό όριο αποδοτικότητας περίπου τριάντα τοις εκατό(30%). Τα ηλιακά κύτταρα φτιαγμένα από γραφένιο έχουν ένα θεωρητικό όριο πάνω από εξήντα τοις εκατό(60%). Εντούτοις, αρκετές από αυτές τις εφαρμογές είναι ακόμα μη εφικτές επειδή η μεγάλης κλίμακας παραγωγή συνεχών και καθαρών φύλλων γραφενίου παραμένει μια πρόκληση. Πρόσφατα το οξειδίο γραφενίου (GO), όπως περιγράφηκε παραπάνω, έχει προσελκύσει τη προσοχή μας ως πιθανός μεσάζοντας για την κατασκευή γραφενίου σε μεγάλο όγκο, ανοίγοντας έτσι νέους ορίζοντες στην εφαρμογή του γραφενίου στα οργανικά φωτοβολταϊκά.

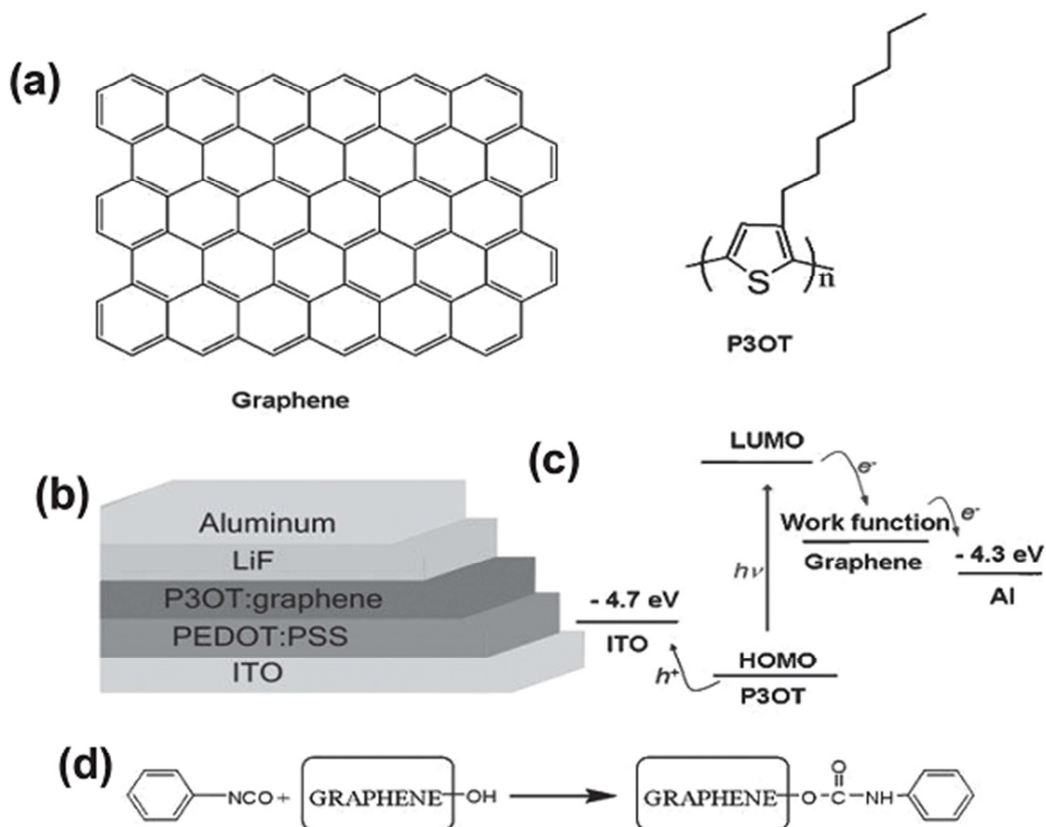
Συγκεκριμένα, το γραφένιο και τα παράγωγά του λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων τους - την εξαιρετική οπτική διαφάνεια, την ιδιαίτερη ηλεκτρική αγωγιμότητα, και μηχανική ευκαμψία- έχουν συγκεντρώσει τα το επιστημονικό ενδιαφέρον στον τομέα των ηλιακών κυττάρων. Πολλά εντυπωσιακά αποτελέσματα έχουν αναφερθεί, με τη χρήση του γραφενίου ως διαφανές ηλεκτρόδιο (Transparent Conductive Electrode – TCE), με τη χρήση παραγώγων γραφενίου στο φωτοενεργό στρώμα, αλλά και ως ενδιάμεσα στρώματα για την διευκόλυνση της μεταφοράς των ηλεκτρονίων (Electron Transport Layers – ETL) και των οπών (Hole Transport Layers – HTL). Παρακάτω θα επικεντρωθούμε στη χρήση παραγώγων γραφενίου-δότες σε συνδυασμό με πολυμερή-δέκτες ηλεκτρονίων στο φωτοενεργό στρώμα των OPVs.

2.3.1 Παράγωγα γραφενίου ως δέκτες ηλεκτρονίων^[33]

Έως σήμερα, οι αποδοτικότερες οργανικές φωτοβολταϊκές συσκευές κατασκευάζονται χρησιμοποιώντας στο φωτοενεργό στρώμα πολυμερή με χαμηλό χάσμα ζώνης ως δότες και τα παράγωγα φουλερενίου όπως το PCBM ως δέκτες ηλεκτρονίων. Σε αντίθεση με την έντονη ερευνητική δραστηριότητα για το σχεδιασμό και τη σύνθεση δοτών με χαμηλό ενεργειακό χάσμα, δυστυχώς, λίγα υλικά δεκτών

ηλεκτρονίων εκτός από τα παράγωγα φουλερενίου έχουν αναπτυχθεί για να συγκριθεί συνολικά η απόδοση των OPVs. Το γραφένιο διαθέτει υψηλότερη κινητικότητα ηλεκτρονίων από τα παράγωγα φουλερενίου και το ενεργειακό του επίπεδο μπορεί να τροποποιηθεί εύκολα ανάλογα το μέγεθος, των αριθμό των στρωμάτων και της χημικής του τροποποίησης. Έτσι, μπορεί να είναι εύκολα διαλυτό σε οργανικό διαλύτη μετά από απλή τροποποίηση, και κατά συνέπεια μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε διαλυτή μορφή. Όταν αναμιγνύεται με συζυγή πολυμερή σώματα, αναμένουμε τη δημιουργία ετεροεπαφής εξ αιτίας της διαφοράς ηλεκτροσυγγένειας. Επιπρόσθετα, διαμορφώνονται μεγαλύτερες επιφάνειες από δοτών-δεκτών για το διαχωρισμό φορτίων αλλά και συνεχής διάβαση για τη μεταφορά τους εξ αιτίας της μεγάλης δισδιάστατης δομής και του μονο-ατομικού πάχους του γραφενίου.

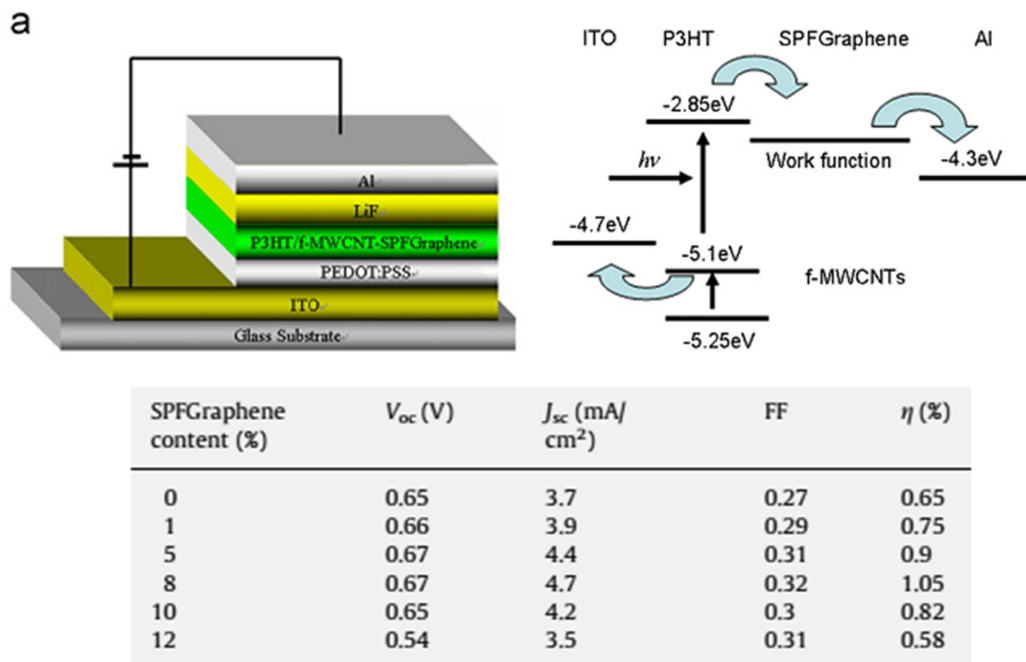
Το GO μπορεί εύκολα να τροποποιηθεί για διάφορες εφαρμογές δεδομένου του ότι έχει διάφορες λειτουργικές ομάδες. Παραδείγματος χάριν, ο Chen και οι συνεργάτες του χρησιμοποίησαν φύλλα GO με phenyl isocyanate, το οποίο άλλαξε την υδρόφιλη επιφάνεια σε υδροφοβική. Αυτό το επεξεργασμένο γραφένιο (SPF Graphene) αναμίχθηκε με poly (3-octylthiophene) (P3OT) για να διαμορφώσει το σύνθετο P3OT/SPF γραφένιο, το οποίο χρησιμοποιήθηκε έπειτα ως ενεργό υλικό στρώματος στη διεσπαρμένη ετεροεπαφή οργανικών φωτοβολταϊκών. Οι συνθήκες θερμικής ανόπτησης είναι κρίσιμες για την καλύτερη απόδοση της κυψελίδας αφού από η αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να αφαιρέσει τις λειτουργικές ομάδες από τα φύλλα του GO και να ενισχύσει τη κρυσταλλικότητα του P3OT. Με βάση τα αποτελεσματά τους, οι βέλτιστες συνθήκες ανόπτησης ήταν στους 160 °C για 20 λεπτά, η οποία οδήγησε και στη καλύτερη απόδοση της συγκεκριμένης φωτοβολταϊκής κυψελίδας, η οποία ήταν 1.4%. Αυτό έδειξε πως το τροποποιημένο γραφένιο μπορεί να λειτουργήσει ως μια ανταγωνιστική εναλλακτική λύση για το [6,6]-phenylC61-butyric acid methyl ester (PCBM) ως δέκτης ηλεκτρονίων για υψηλής απόδοσης OPVs^[34].



Εικόνα 24 α) Οι χημικές δομές του γραφενίου και του P3OT. β) Φωτοβολταϊκή κυψελίδα βασισμένη με P3OT/graphene ως φωτοενεργό στρώμα. γ) Τα ενεργειακά επίπεδα του P3OT και του γραφενίου δ) Αντίδραση GO με phenyl isocyanate^[34]

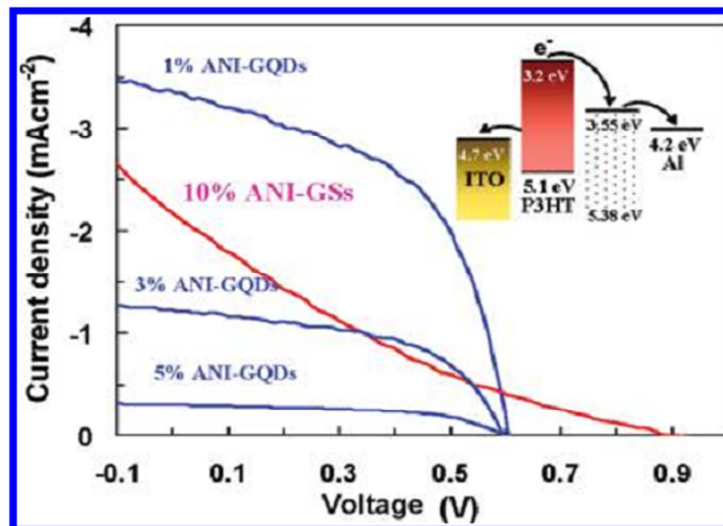
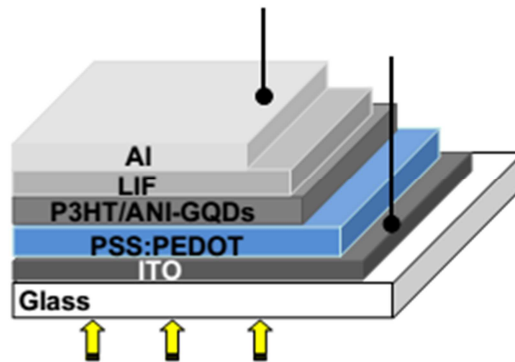
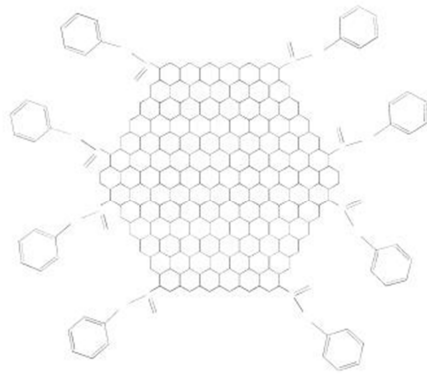
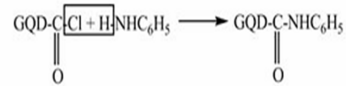
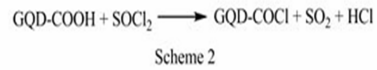
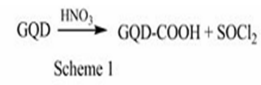
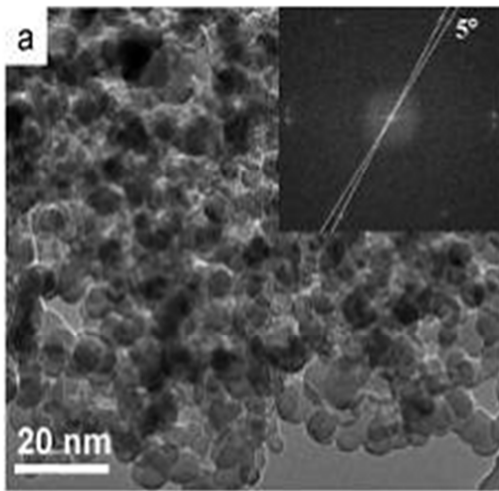
Το τροποποιημένο GO με phenyl isocyanate, χρησιμοποιήθηκε και από τον Liu και τους συνεργάτες του, αλλά αυτή τη φορά με τη προσθήκη τροποποιημένων multi-walled νανοσωλήνων άνθρακα (functionalized multi-walled carbon nanotubes-f-MWCNTs) στο φωτοενεργό στρώμα. Η φωτοβολταϊκή κυψελίδα είχε διάταξη ITO/PEDOT:PSS/P3HT-f-MWCNTs- SPFGGraphene/LiF/Al, όπου το P3HT λειτουργεί ως δότης, το SPFGGraphene ως δέκτης, ενώ οι f-MWCNTs συμμετέχουν στην καλύτερη μεταφορά των οπών. Απόδοση 1.05% επετεύχθη, με τάση ανοιχτού κυκλώματος (V_{oc}), ρεύμα βραχυκύκλωσης (J_{sc}) και παράγων πλήρωσης (FF) of 0.67 V, 4.7 mA/cm² και 0.32, αντίστοιχα. Οι ερευνητές κατέδειξαν ότι ο συνδυασμός του SPFGGraphene και των f-MWCNTs ενίσχυσε τη κινητικότητα των

φορτίων και παράλληλα μείωσε την επανασύνδεσή τους, βελτιώνοντας με αυτό τον τρόπο την απόδοση^[37].



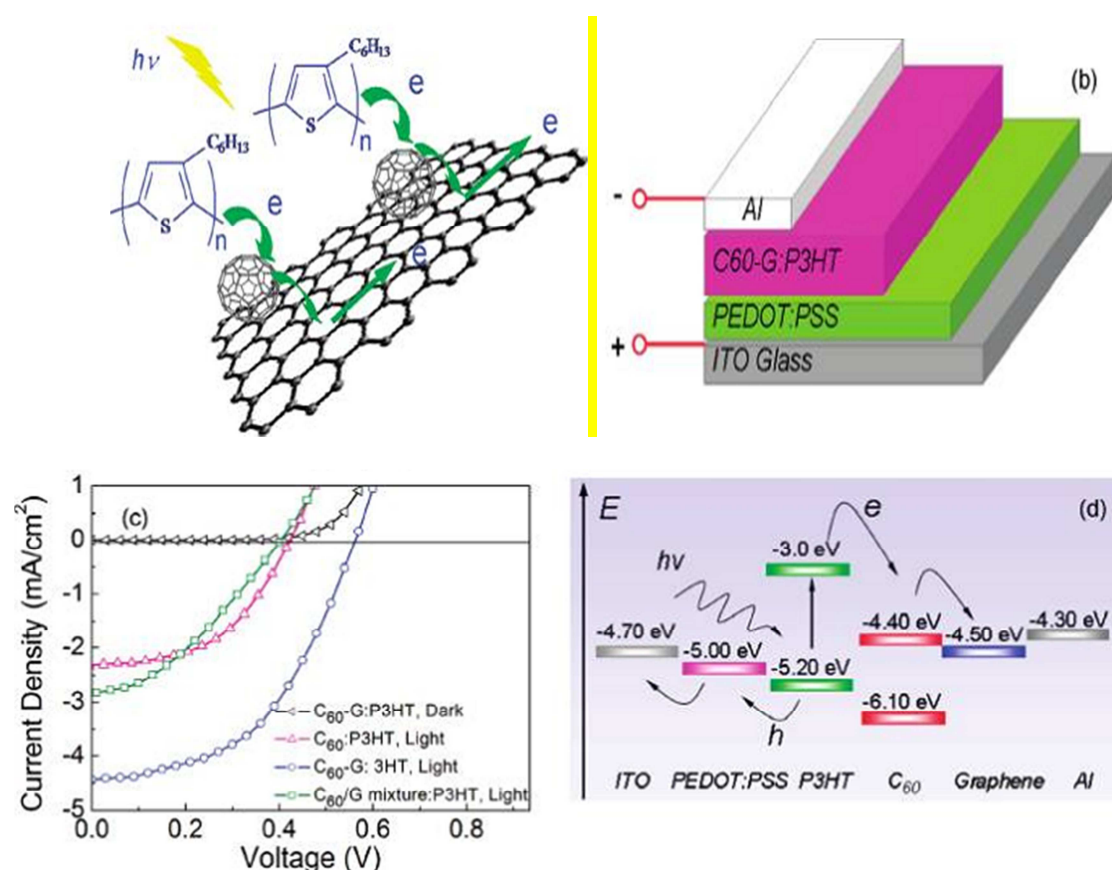
Εικόνα 25 a) Φωτοβολταϊκή κυψελίδα βασισμένη σε P3HT/f-MWCNT-SPFGraphene φωτοενεργό στρώμα b) Τα ενεργειακά επίπεδα στη συγκεκριμένη κυψελίδα c) Πίνακας με τα V_{oc} , J_{sc} , FF και η χαρακτηριστικά της P3HT/f-MWCNT-SPFGraphene κυψελίδας^[42]

Παράλληλα, σε έτερη εργασία έχει μελετηθεί η επίδραση του μεγέθους των φύλλων γραφενίου στην απόδοση των OPVs. Ο Gupta και οι συνεργάτες του χρησιμοποίησαν τροποποιημένο με aniline, γραφένιο ως δέκτη ηλεκτρονίων σε συνδυασμό με poly(3-hexylthiophene) (P3HT), ως δότη ηλεκτρονίων. Διαπιστώθηκε ότι μετά τη βελτιστοποίηση, η κυψελίδα με τροποποιημένο με aniline, γραφένιο σε μορφή κβαντικών τελειών (aniline-functionalized graphene quantum dots-ANI-GQDs) και P3HT έδειξε αυξημένη απόδοση σε σύγκριση με αυτή που χρησιμοποιεί στο φωτοενεργό στρώμα, φύλλα γραφενίου (aniline-functionalized graphene sheets-ANI-GS) αντί τελειών. Η μέγιστη απόδοση που επιτεύχθηκε ήταν 1,14% που προέρχεται από ANI-GQDs με 1% κ.β. ANI-GQDs και P3HT, η οποία είναι πολύ υψηλότερη από 0,65% που λήφθηκε από τις βελτιστοποιημένες συσκευές ANI-GS με 10% κ.β. ANI-GS και P3HT. Αυτό οφείλεται στη βελτιωμένη μορφολογία και τα οπτικά χαρακτηριστικά των ANI-GQDs. Η απόδοση των βασισμένων σε GQD κυψελίδων αναμένεται να βελτιωθεί περαιτέρω με την επιλογή άλλων κατάλληλων μορίων προς τροποποίηση του γραφενίου^[38].



Εικόνα 26 α) Εικόνα TEM των τροποποιημένων με aniline βαντικών τελειών γραφενίου. β) Χημική σύνθεση ANI-GQDs γ) Χημική δομή των ANI-GQDs δ) Φωτοβολταϊκή κυψελίδα βασισμένη σε P3HT/ ANI-GQDs ως φωτοενεργό στρώμα ε) Διάγραμμα J-V για κυψελίδες με φωτοενεργό στρώμα P3HT/ANI-GQDs και P3HT/ANI-GS^[38].

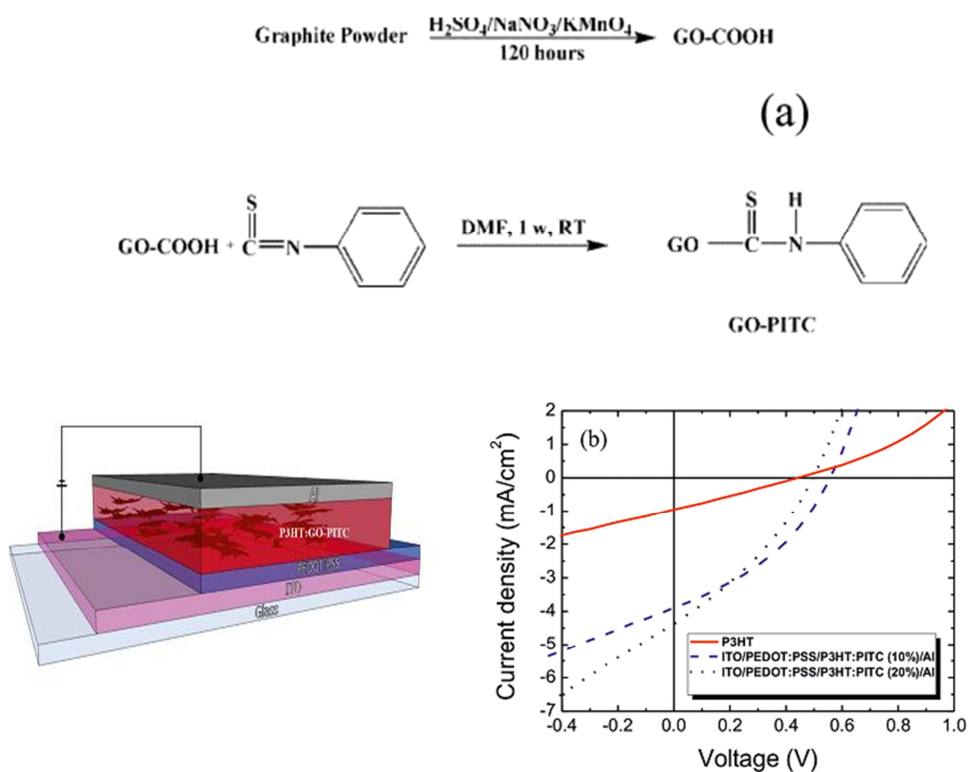
Σε μία άλλη εργασία, ο Dai ανέφερε τη παρασκευή μορίου graphene-C60 και τη χρησιμοποίησή του σε συνδυασμό με P3HT. Με τη χρήση υποκαταστάτη λιθίου, επετεύχθη η σύνδεση του C60 πάνω σε φύλλα γραφενίου. Οι κυψελίδες με C60-Graphene:P3HT ως φωτοενεργό στρώμα παρουσίασαν την καλύτερη απόδοση (1.22%). Εν αντιθέσει, χαμηλότερη απόδοση (0.44%) έδωσε η συσκευή που χρησιμοποιεί μίγμα C60/graphene με P3HT (0.47%)^[39].



Εικόνα 27 α) Μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ P3HT και C60-Graphene. β) Φωτοβολταϊκή κυψελίδα βασισμένη με C60-Graphene:P3HT ως φωτοενεργό στρώμα γ) Διάγραμμα J-V των κυψελίδων C60-G:P3HT (1:1 wt/wt), C60:P3HT (1:1 wt/wt), και C60/G mixture (12 wt % G):P3HT (1:1 wt/wt) δ) Τα ενεργειακά επίπεδα στη συγκεκριμένη κυψελίδα^[39]

Στο «Κέντρο Τεχνολογίας Υλικών και Λείζερ» του ΤΕΙ Κρήτης, έχουν πραγματοποιηθεί τα τελευταία χρόνια σημαντικές ερευνητικές δραστηριότητες σχετικές με την εφαρμογή παραγώγων γραφενίου στο φωτοενεργό στρώμα των OPVs. Σε μία πρόσφατη εργασία, φύλλα GO

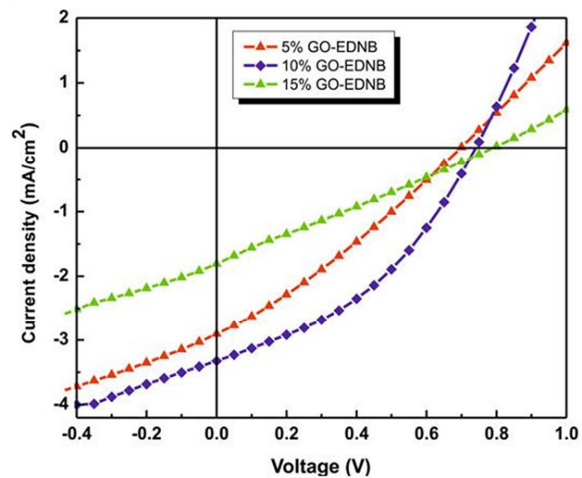
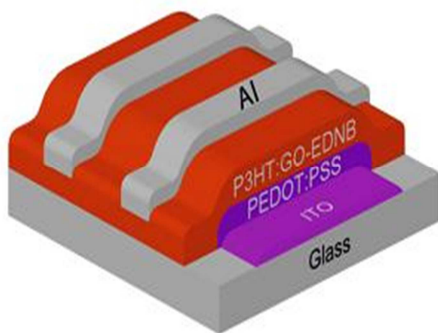
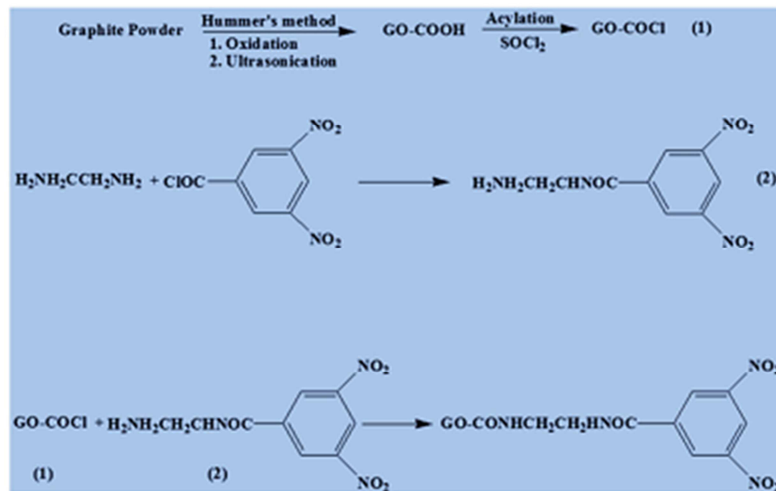
τροποποιήθηκαν με phenylisothiocyanate (PITC) με εκμετάλλευση των λειτουργικών καρβοξυλικών ομάδων του GO. Το οξείδιο του γραφίτη παρασκευάστηκε χρησιμοποιώντας τη μέθοδο Hummers και στη συνέχεια με υπερήχηση αποφλοιώθηκε σε φύλλα GO. Το τροποποιημένο αυτό GO, GO-PITC, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δέκτης ηλεκτρονίων σε οργανικά φωτοβολταϊκά. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιώντας το στο φωτοενεργό στρώμα, παρατηρείται σημαντική ενίσχυση της μεταφοράς ηλεκτρονίων από το P3HT στο GO-PITC και αύξηση της απόδοσης κατά 2 τάξεις μεγέθους έναντι μόνο του πολυμερούς P3HT^[40].



Εικόνα 28 α) Χημική σύνθεση GO-PITC β) Φωτοβολταϊκή κυψελίδα βασισμένη σε P3HT:GO-PITC ως φωτοενεργό στρώμα γ) Διάγραμμα J-V για κυψελίδες με φωτοενεργό στρώμα P3HT:GO-PITC διαφορετικών συγκεντρώσεων^[40]

Σε έτερη εργασία διάλυμα το GO τροποποιήθηκε με συνδεδεμένο με 3,5-Dinitrobenzoyl chloride και δοκιμάστηκε σαν δέκτης ηλεκτρονίων στη διεσπαρμένη ετεροεπαφή φωτοβολταϊκών συσκευών. Το νέο υλικό, GO-EDNB, περιέχει αμινο ομάδες, οι οποίες ενισχύουν το χαρακτήρα δέκτη του μορίου. Το GO-EDNB που παρήχθη αναμείχθηκε αποτελεσματικά με P3HT σε αναλογία 5%, 10%, 15%, και χρησιμοποιήθηκε για το φωτοενεργό στρώμα σε συσκευές BHJ OPV. Η

καλύτερη απόδοση (0.96%) επετεύχθη για τη κυψελίδα που περιέχει 10% GO-EDNB στο ενεργό στρώμα. Αναλογίζοντας ότι αυτή η αξιοπρόσεκτη απόδοση ελήφθη χωρίς οποιαδήποτε βελτιστοποίηση της μορφολογίας του φωτοενεργού στρώματος, καταλαβαίνουμε ότι το υλικό μπορεί να αποτελέσει μια ανταγωνιστική εναλλακτική λύση του PCBM για υψηλής απόδοσης συσκευές OPV^[41].



Εικόνα 29 α) Χημική σύνθεση GO-EDNB β) Φωτοβολταϊκή κυψελίδα βασισμένη σε P3HT: GO-EDNB ως φωτοενεργό στρώμα γ) Διάγραμμα J-V για κυψελίδες με φωτοενεργό στρώμα P3HT:GO-EDNB διαφορετικών συγκεντρώσεων^[41]

2.3.2 Συμπεράσματα

Έως σήμερα, οι αποδόσεις που έχουν επιτευχθεί με τη χρήση του γραφενίου και παραγώγων του ως δέκτες ηλεκτρονίων στο φωτοενεργό στρώμα των OPVs, είναι τις τάξης του ~2%. Οι αποδόσεις αυτές είναι συγκρίσιμες με αυτές που είχαν δώσει οι ερευνητικές εργασίες που

χρησιμοποιούσαν το PCBM ως δέκτη, πριν 10 χρόνια. Αν και υπάρχει ξεκάθαρα μία υστέρηση στις αποδόσεις, οι μοναδικές ιδιότητες του γραφενίου καθιστούν την έρευνα επιτακτική. Προς τη κατεύθυνση αυτή, κάποιες σημαντικές πτυχές ως προς τη χρήση και τις ιδιότητες του γραφενίου θα πρέπει να διερευνηθούν. Πρώτα απ'όλα, η μεγαλύτερη απόδοση για τις BHJ φωτοβολταϊκές κυψελίδες επιτυγχάνεται με την καλύτερη επαφή μεταξύ δέκτη και δότη, η οποία καθιστά αποτελεσματικότερη τη διάσπαση του εξιτονίου. Άρα, κρίνεται αναγκαίο να ελεγχθεί το μέγεθος των φύλλων γραφενίου και η επίδρασή τους στις φωτοβολταϊκές ιδιότητες του φωτοενεργού στρώματος. Παράλληλα, είναι σημαντική η τροποποίηση του γραφενίου με στόχο την καλύτερη διασπορά του στους οργανικούς διαλύτες που χρησιμοποιούνται για τα πολυμερή-δότες των OPVs. Τέλος, οι μελλοντικές έρευνες πάνω στη τροποποίηση του γραφενίου, θα πρέπει να στοχεύουν στον έλεγχο του ενεργειακού χάσματός του, ώστε να επιτευθεί το βέλτιστο offset για να μεγιστοποιηθεί το Voc και κατά συνέπεια η απόδοση των φωτοβολταϊκών κυψελίδων.

Βιβλιογραφία

[1] Encyclopedia Wikipedia 2014. Carbon and properties.

Διαθέσιμο στο: <http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon>

[2] Industrial & Engineering Systems Foundations. Το άτομο του άνθρακα.

Διαθέσιμο στο: <http://winking-falcon.com/engineering%20web/2manufacturing/electricity.htm>

[3] Imperial College Nanotubes, (2003). R. Satto, G. Dresselhaus, M. S.

Dresselhaus, Physical Properties of Carbon Nanotubes.

[4] Encyclopedia Wikipedia 2014. Fullerenes and types.

Διαθέσιμο στο: <http://en.wikipedia.org/wiki/Fullerene>

[5] Realize beauty 2010. Say balls to high end skin care.

Φυσικές μορφές άνθρακα. Διαθέσιμο στο: <http://realizebeauty.wordpress.com/2010/09/09/say-balls-to-high-end-skin-care/>

[6] Glossary of nano technology and related terms. Fullerene 2007

Τύποι φουλερενίων. Διαθέσιμο στο: <http://eng.thesaurus.rusnano.com/wiki/article1931>

[7] Nanotechweb. Belle Dumé (2013). Shedding more light on CNTs

[8] Nanosyl. Carbon nanotubes 2009. Νανοσωλήνες άνθρακα.

Διαθέσιμο στο: <http://www.nanocyl.com/en/CNT-Expertise-Centre/Carbon-Nanotubes>

[9] Substances and Technologies. Graphite 2013. Δομή του γραφίτη.

Διαθέσιμο στο: <http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=graphite>

[10] Encyclopedia Wikipedia. Γραφένιο 2013.

Διαθέσιμο στο: <http://en.wikipedia.org/wiki/Graphene>

[11] I. APBANITIDHΣ. Γραφένιο, ο άνθρακας στις 2 διαστάσεις.

Δομή του γραφενίου.

- [12] University of Manchester 2012.Ιδιότητες του γραφενίου.
Διαθέσιμο στο: <http://www.graphene.manchester.ac.uk/story/properties/>
- [13] Mater.Today 10 (2007).Ενεργιακές ζώνες γραφενίου.
- [14] Vac. Sci. Tech. 25(2007).Μέτρηση μηχανικών ιδιοτήτων γραφενίου.
- [15] Science 320 (2008) 1308. Οπτικές ιδιότητες μονού και διπλού στρώματος γραφενίου
- [16] Francesco Bonaccorso, Antonio Lombardo, Tawfique Hasan, Zhipai Sun, Luigi Colombo, and Andrea C. Ferrari. Production and processing of graphene and 2d crystals. Μέθοδοι παρασκευής του γραφενίου. Διαθέσιμο στο: http://www-eng.cam.ac.uk/nms/publications/pdf/Bonaccorso_MT_2012.pdf
- [17] Nature journal of science. A roadmap for graphene 2012.
Διαθέσιμο στο: http://www.nature.com/nature/journal/v490/n7419/full/nature11458.html?WT.ec_id=NATURE-20121011
- [18] Νανοτεχνολογία & Βιοηλεκτρονική. Νίκος Κονοφάος 2011(σελ.14)
Η μέθοδος απόθεσης χημικού ατμού (CVD)
Διαθέσιμο στο: <http://www.icsd.aegean.gr/lecturers/nkonofao/%CE%A3%CE%97%CE%9C%CE%95%CE%99%CE%A9%CE%A3%CE%95%CE%99%CE%A3%20%CE%9D%CE%91%CE%9D%CE%9F%CE%A4%CE%95%CE%A7%CE%9D%CE%9F%CE%9B%CE%9F%CE%93%CE%99%CE%91%CE%A3.pdf>
- [19] Virendra Singh, Daeha Joung, Lei Zhai, Soumen Das, Saiful I. Khondaker, Sudipta Seal, Graphene based materials: Past, present and future, Progress in Materials Science, 56 (2011).
- [20] Chemic international. CISZEWSKI M., MIANOWSKI A. Survey of graphite oxidation methods using oxidizing mixtures in inorganic acids.
Παρασκευή GO με τη μέθοδο του Staudenmaier
Διαθέσιμο στο: <http://www.chemikinternational.com/year-2013/year-2013-issue-4/survey-of-graphite-oxidation-methods-using-oxidizing-mixtures-in-inorganic-acids/>

[21] Hwee Ling Poh, Filip _Sanek, Adriano Ambrosi, Guanxia Zhao, Zdenek Sofer and Martin Pumera. Graphenes prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers methods with consequent thermal exfoliation exhibit very different electrochemical properties(2012)

[22] Guilin Shao ,Yonggen Lu, Fangfang Wu, Changling Yang , Fanlong Zeng , Qilin Wu.Graphene oxide: the mechanisms of oxidation and exfoliation(2012).

[23] Kian Ping Loh, Qiaoliang Bao, Goki Eda, Manish Chhowalla. Chemical and atomic structures of GO and rGO(2010).Πρότυπη δομή GO.

[24] Daniel R. Dreyer, Sungjin Park, Christopher W. Bielawski and Rodney S. Ruoff. The chemistry of graphene oxide (2009)

[25] Graphenea. Jesus de La Fuente (2014)

Διαθέσιμο στο: http://www.graphenea.com/pages/reduced-graphene-oxide#.UzgArv1_uI-

[26] Nature nanotechnology. Dan Li, Marc B. Müller, Scott Gilje, Richard B. Kaner & Gordon G. Wallace.Χημική διαδρομή για τη σύνθεση παραγώγων γραφενίου.Διαθέσιμο στο:

http://www.nature.com/nnano/journal/v3/n2/fig_tab/nnano.2007.451_F1.html

[27] sciencedirect.com.C. J. Brabec, (2004).Διαθέσιμο στο:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092702480400100X>

[28] Encyclopedia Wikipedia. Photovoltaic effect (2013)

[29] Sustainable Energy Systemz. Margaret Watson -The photovoltaic effect

(2012).Διαθέσιμο στο: <http://sustainableenergysystemz.com/the-photovoltaic-effect/172/>

[30] Plastic Solar Cells.

[31] Μήκη κύματος του φωτός.

[32] «www.physics.ntua.gr». Διαθέσιμο στο:

http://www.physics.ntua.gr/~micronano/ERG%20TEXNIKES/thin_layer_deposition.pdf

[33] Zongyou Yin , Jixin Zhu , Qiyuan He , Xiehong Cao , Chaoliang Tan , Hongyu Chen, Qingyu Yan , and Hua Zhang. Graphene-Based Materials for Solar Cells Applications (2013).

[34] Organic Photovoltaic Devices Based on a Novel Acceptor. Zunfeng Liu, Qian Liu, Yi Huang, Yanfeng Ma, Shougen Yin, Xiaoyan Zhang (2008). Wei Sun, and Yongsheng Chen.

[35] Τμήμα Ηλεκτρολογίας & Κέντρο Τεχνολογίας Υλικών και Λείζερ, ΤΕΙ Κρήτης. Δρ. Εμμανουήλ Κουδουμάς και Δρ. Εμμανουήλ Κυμάκης. Οργανικά φωτοβολταϊκά.

[36] Laser focus world. MARK T. GREINER, LILY CHAI, and ZHENG-HONG LU (2012) ORGANIC PHOTOVOLTAICS: Transition metal oxides increase organic solar-cell power conversion.

[37] Zhiyong Liu, Dawei He, Yongsheng Wang, Hongpeng Wu, Jigang Wang, Haiteng Wang. Improving photovoltaic properties by incorporating both SP2 Graphene and functionalized multiwalled carbon nanotubes (2010).

[38] Luminescent Graphene Quantum Dots for Organic Photovoltaic Devices. Vinay Gupta, Neeraj Chaudhary, Ritu Srivastava, Gauri Datt Sharma, Ramil Bhardwaj and Suresh Chand (2011).

[39] Dingshan Yu, Kyusoon Park, Michael Durstock, and Liming Dai. Fullerene-Grafted Graphene for Efficient Bulk Heterojunction Polymer Photovoltaic Devices (2011).

[40] Minas M. Stylianakis, Emmanuel Stratakis, Emmanuel Koudoumas, Emmanuel Kymakis, and Spiros H. Anastasiadis. Organic Bulk Heterojunction Photovoltaic Devices Based on Polythiophene–Graphene Composites (2012).

[41] Minas M. Stylianakis , George D. Spyropoulos, Emmanuel Stratakis, Emmanuel Kymakis. Solution-processable graphene linked to 3,5-dinitrobenzoyl as an electron acceptor in organic bulk heterojunction photovoltaic devices(2012).

[42] Liu, Dawei He, Yongsheng Wang, Hongpeng Wu and Jigang Wang. Solution-processable functionalized graphene in donor/acceptor-type organic photovoltaic cells (2010).