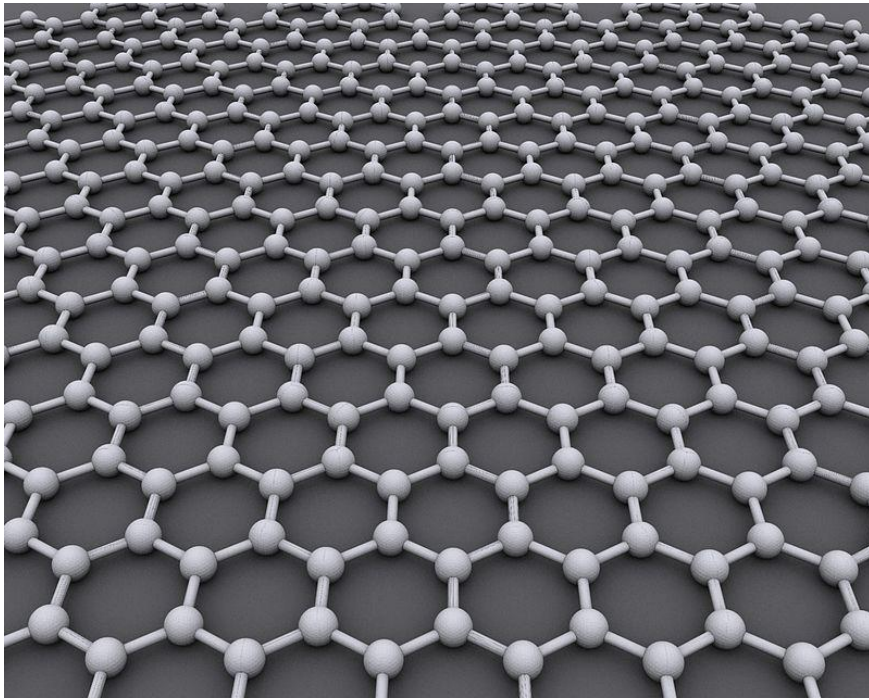


**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΛΟΠΟΝΝΗΣΟΥ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΚΑΙ ΕΞΕΛΙΞΕΙΣ ΣΤΟΝ
ΤΟΜΕΑ ΤΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΟΥ
ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΜΕ ΕΜΦΑΣΗ ΣΤΗ
ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΑ**



ΣΠΟΥΔΑΣΤΡΙΑ: ΘΕΟΔΩΡΟΥ ΜΑΡΙΑ (Α.Μ. 6873)

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΓΡΑΜΜΑΤΙΚΟΠΟΥΛΟΣ ΣΠΥΡΙΔΩΝ

ΠΑΤΡΑ 2020

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το παρόν τεύχος αποτελεί την πτυχιακή εργασία που εκπονήθηκε στο Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών της Σχολής Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πελοποννήσου και έχει ως αντικείμενο την μελέτη του γραφενίου και των εφαρμογών του με έμφαση στη μηχανολογία.

Σκοπός της πτυχιακής αυτής εργασίας είναι η παρουσίαση των ιδιοτήτων, των μεθόδων παρασκευής και των εφαρμογών του γραφενίου.

Θέλω να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Γραμματικόπουλο Σπυρίδωνα για την υπόδειξη του θέματος καθώς και για την πολύ σημαντική βοήθεια του σε όλα τα στάδια της εκπόνησης αυτής της εργασίας.

Θεοδώρου Μαρία
Αύγουστος 2020

Υπεύθυνη Δήλωση Σπουδαστή: Ο κάτωθι υπογεγραμμένος σπουδαστής έχω επίγνωση των συνεπειών του Νόμου περί λογοκλοπής και δηλώνω υπεύθυνα ότι είμαι συγγραφέας αυτής της Πτυχιακής Εργασίας, έχω δε αναφέρει στην Βιβλιογραφία μου όλες τις πηγές τις οποίες χρησιμοποίησα και έλαβα ιδέες ή δεδομένα. Δηλώνω επίσης ότι, οποιοδήποτε στοιχείο ή κείμενο το οποίο έχω ενσωματώσει στην εργασία μου προερχόμενο από Βιβλία ή άλλες εργασίες ή το διαδίκτυο, γραμμένο ακριβώς ή παραφρασμένο, το έχω πλήρως αναγνωρίσει ως πνευματικό έργο άλλου συγγραφέα και έχω αναφέρει ανελλιπώς το όνομά του και την πηγή προέλευσης.

Η σπουδάστρια
Θεοδώρου Μαρία

.....

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία έχει σαν θέμα τη μελέτη του γραφενίου και των εφαρμογών του.

Στο πρώτο κεφάλαιο παρουσιάζονται γενικές πληροφορίες για τους κρυστάλλους δύο διαστάσεων και τα νανοσύνθετα υλικά.

Το δεύτερο κεφάλαιο είναι αφιερωμένο στις μεθόδους παρασκευής του γραφενίου.

Στο τρίτο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι τεχνικές χαρακτηρισμού που χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση των ιδιοτήτων του γραφενίου.

Στο τέταρτο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι ξεχωριστές ιδιότητες του γραφενίου.

Το πέμπτο κεφάλαιο είναι αφιερωμένο στις εφαρμογές που έχει ή αναμένεται να έχει το γραφένιο.

Τέλος στο έκτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την εργασία αυτή.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1. ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΙ ΔΥΟ ΔΙΑΣΤΑΣΕΩΝ	
1.1 Γενικά.....	3
1.2 Ευστάθεια των 2D κρυστάλλων.....	4
1.3 Παραδείγματα διδιάστατων υλικών.....	6
1.4 Νανοσύνθετα υλικά.....	10
1.5 Δυνατότητες και ευκαιρίες στα νανοσύνθετα.....	15
2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ	
2.1 Γενικά.....	22
2.2 Μηχανική απολέπιση.....	23
2.3 Χημική εναπόθεση ατμών.....	24
2.4 Απολέπιση υγρής φάσης.....	26
2.5 Ηλεκτροχημική απολέπιση.....	31
2.6 Χημική αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου.....	32
2.7 Σύνθεση από κάτω προς τα πάνω.....	33
2.8 Σύνοψη των μεθόδων παραγωγής.....	35
3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ	
3.1 Γενικά.....	37

3.2 Οπτικό Μικροσκόπιο.....	37
3.3 Ελλειψομετρία.....	38
3.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης.....	39
3.5 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης.....	42
3.6 Ειδικές Μέθοδοι.....	43
3.7 Φασματοσκοπία Raman.....	45
4. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ	
4.1 Γενικά.....	48
4.2 Μηχανικές Ιδιότητες.....	49
4.3 Θερμικές Ιδιότητες.....	51
4.4 Ηλεκτρικές Ιδιότητες.....	56
5. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ	
5.1 Γενικά.....	61
5.2 Ηλεκτρονικά Υψηλής Ταχύτητας.....	64
5.3 Αποθήκευση Δεδομένων.....	65
5.4 LCD έξυπνα Παράθυρα και Οθόνες OLED.....	67
5.5 Υπερπυκνωτές.....	68
5.6 Ηλιακά Κύτταρα.....	69
5.7 Ηλεκτροχημική Ανίχνευση.....	70
5.8 Αεροδιαστημικές Εφαρμογές.....	72
5.9 Θερμοηλεκτρικές Εφαρμογές.....	73
5.10 Άλλες Εφαρμογές.....	76
5.10.1 Πιεζοηλεκτρικό Φαινόμενο.....	76
5.10.2 Αφαλάτωση Θαλασσινού Νερού.....	77
5.10.3 Μπαταρίες Ιόντων Λιθίου.....	77
6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	
	78
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	
	79

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το γραφένιο είναι ένας δισδιάστατος (2D) ατομικός κρύσταλλος που αποτελείται από άτομα άνθρακα διατεταγμένα σε εξαγωνικό πλέγμα. Αν και σποραδικές προσπάθειες για τη μελέτη του γραφενίου έγιναν πολύ παλιότερα, η συστηματική έρευνα αυτού του υλικού ξεκίνησε μόλις πριν από λίγα χρόνια.

Η αρχική μέθοδος «Scotch tape» ήταν ένας απλός και αποτελεσματικός τρόπος για την παραγωγή σχετικά μεγάλων απομονωμένων δειγμάτων γραφενίου. Η μέθοδος αυτή, που είναι γνωστή και ως μικρομηχανική διάσπαση, έχει το πλεονέκτημα ότι δεν απαιτεί μεγάλες επενδύσεις ή πολύπλοκο εξοπλισμό, γεγονός που βοήθησε σημαντικά στην ενασχόληση πολλών ερευνητών σε όλον τον κόσμο με την επιστήμη του γραφενίου. Στη συνέχεια ο τομέας αυτός αναπτύχθηκε εξαιρετικά γρήγορα και τώρα εκατοντάδες εργαστήρια σε όλον τον κόσμο ασχολούνται με διαφορετικές πτυχές της έρευνας του γραφενίου.

Η δημοτικότητα του γραφενίου οφείλεται στα πολύ ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του. Είναι το πρώτο παράδειγμα 2D ατομικού κρυστάλλου, του οποίου οι ιδιότητες από τη σκοπιά της θερμοδυναμικής διαφέρει σημαντικά από εκείνη των τρισδιάστατων αντικειμένων. Είναι επίσης ένα ηλεκτρονικό σύστημα με πρωτοφανή χαρακτηριστικά. Μπορούμε να το δούμε ως ένα γιγαντιαίο μόριο που είναι διαθέσιμο για χημική τροποποίηση και είναι πολλά υποσχόμενο για εφαρμογές που κυμαίνονται από τα ηλεκτρονικά έως τα σύνθετα υλικά. Λόγω αυτών των χαρακτηριστικών, μέσα σε σχετικά λίγα χρόνια, το γραφένιο έχει γίνει αντικείμενο διεπιστημονικής έρευνας και έχουν συγκεντρωθεί για αυτό πάρα πολλά αποτελέσματα και δεδομένα. Η σχετική βιβλιογραφία είναι τεράστια και προέρχεται από διάφορους επιστημονικούς τομείς.

Το γραφένιο εμφανίζει μοναδικές ιδιότητες και φαίνεται να ξεπερνά τα αντίπαλα υλικά στις εφαρμογές. Είναι ο πρώτος 2D ατομικός κρύσταλλος που γνωρίσαμε, είναι το πιο λεπτό αντικείμενο που

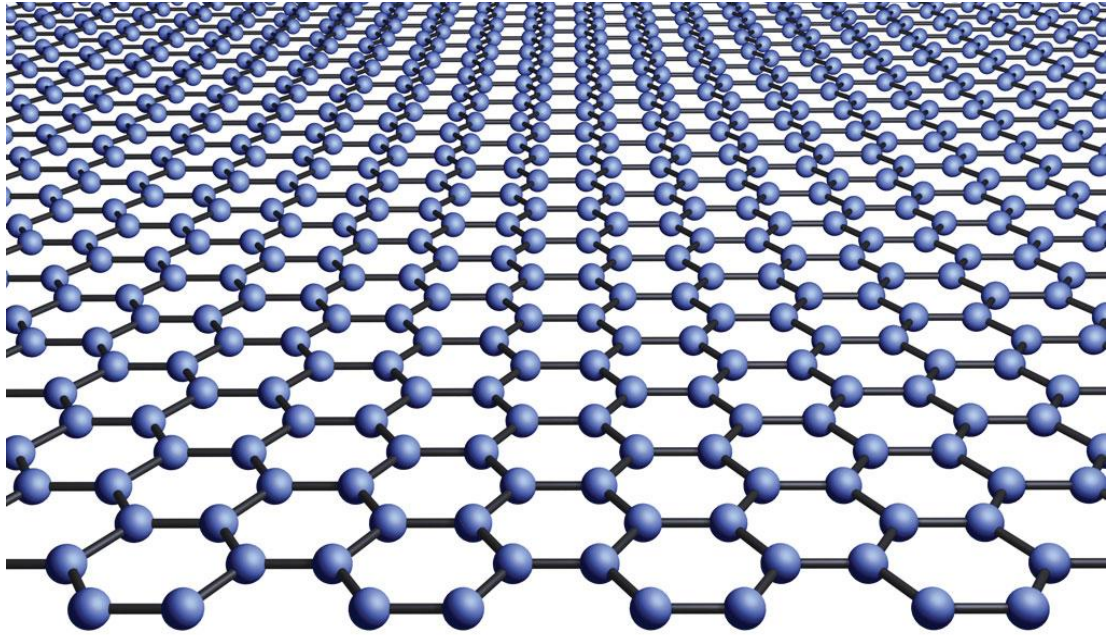
κατασκευάστηκε, είναι το ισχυρότερο υλικό του κόσμου, οι φορείς της ηλεκτρικής του αγωγιμότητας είναι φερμιόνια Dirac χωρίς μάζα, έχει πολύ μεγάλη ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, είναι πολύ ελαστικό, είναι αδιαπέραστο από οποιοδήποτε μόριο και η λίστα δεν τελειώνει εδώ. Επίσης, νέες εγγραφές προστίθενται σε αυτή τη λίστα των εξαιρετικών ιδιοτήτων συνεχώς.

1. ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΙ ΔΥΟ ΔΙΑΣΤΑΣΕΩΝ

1.1 ΓΕΝΙΚΑ

Τα υλικά δύο διαστάσεων (2D materials) τα οποία πολύ συχνά αναφέρονται και ως μονοστρωματικά υλικά (single-layer materials) είναι κρυσταλλικά υλικά που αποτελούνται από ένα μόνο στρώμα ατόμων. Τα υλικά αυτά βρίσκουν πολλές εφαρμογές όπως π.χ. στα φωτοβολταϊκά, στους ημιαγωγούς, στην κατασκευή ηλεκτροδίων και στον καθαρισμό του νερού. Γενικά χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: στα διδιάστατα υλικά αλλοτροπικών μορφών διαφόρων χημικών στοιχείων και στα διδιάστατα υλικά χημικών ενώσεων (που αποτελούνται από δύο ή περισσότερα στοιχεία ενωμένα με ομοιοπολικούς δεσμούς). Οι στρωματικοί συνδυασμοί διαφορετικών 2D υλικών ονομάζονται ετεροδομές (heterostructures) van der Waals. Περίπου 700 διαφορετικά 2D υλικά έχουν προβλεφθεί θεωρητικά ότι θα είναι ευσταθή. Η σύνθεση όμως πολλών από αυτά βρίσκεται ακόμη στο επίπεδο της έρευνας.

Το σημαντικότερο 2D υλικό είναι το γραφένιο (graphene) το οποίο είναι μία κρυσταλλική αλλοτροπική μορφή του άνθρακα στη μορφή ενός μονοατομικού στρώματος. Είναι σχεδόν διαφανές στο ορατό φως, είναι εκατοντάδες φορές πιο σκληρό από το χάλυβα και παρουσιάζει τις υψηλότερες τιμές θερμικής και ηλεκτρικής αγωγιμότητας (έχει περίπου ένα εκατομμύριο φορές μεγαλύτερη ηλεκτρική αγωγιμότητα από τον χαλκό). Κατασκευάστηκε για πρώτη φορά το 2004.



Σχήμα 1.1 Η κρυσταλλική δομή του γραφενίου. Άτομα άνθρακα τοποθετημένα σε πλέγμα που μοιάζει με κηρήθρα [1].

1.2 ΕΥΣΤΑΘΕΙΑ ΤΩΝ 2D ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ

Διαισθητικά μπορεί κανείς εύκολα να διακρίνει τη διαφορά μεταξύ διδιάστατων και τρισδιάστατων αντικειμένων: αρκεί απλά να περιορίσει το μέγεθος ή την κίνηση ενός αντικειμένου στο πλάτος και το μήκος του και να αγνοήσει (ή να μειώσει στο μηδέν) το ύψος του και θα φτάσει στον επίπεδο κόσμο (flatland). Οι συνέπειες της αφαίρεσης μιας ή περισσότερων διαστάσεων από τον τρισδιάστατο κόσμο μας είναι συχνά σοβαρές και δραματικές. Στη συνέχεια θα αναφέρουμε μερικά παραδείγματα.

Η πιθανότητα άφιξης σε οποιοδήποτε σημείο ενός d -διαστάσεων χώρου με τυχαίο βηματισμό (random walking) είναι ακριβώς μονάδα, για $d=1$ και $d=2$ και μικρότερη από 1 για υψηλότερες διαστάσεις. Το πρόβλημα των μποζονίων (σωματίδια με ακέραιο spin) σε ένα αποθητικό δυναμικό σε μία διάσταση είναι ακριβώς ισοδύναμο με αυτό των φερμιονίων (σωματίδια με ημιακέραιο spin), κάτι που είναι γνωστό ως φερμιονισμός των μποσονίων (fermionization of bosons). Επίσης, είναι

αδύνατο να έχουμε θερμοδυναμική ισορροπία μεταξύ διαφορετικών φάσεων σε συστήματα 1D.

Πολλές από τις ξεχωριστές ιδιότητες των συστημάτων δύο διαστάσεων εμφανίζονται λόγω των αποκαλούμενων «λογαριθμικών αποκλίσεων». Το πιο γνωστό παράδειγμα είναι οι κβαντικές διορθώσεις στην αγωγιμότητα σε 2D συστήματα λόγω του ασθενούς εντοπισμού. Πάρα πολλοί ερευνητές έχουν καταδείξει τη θεωρητική αδυναμία ύπαρξης τάξης (κρυσταλλογραφικής ή μαγνητικής) σε μεγάλη κλίμακα σε 2D συστήματα σε οποιαδήποτε πεπερασμένη θερμοκρασία. Η σταθερότητα των 2D κρυστάλλων είναι συνέπεια των αποκλίσεων που εμφανίζονται σε χαμηλά κυματάνυσμα k (το κυματάνυσμα k συνδέεται με την ορμή των σωματιδίων).

Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι τέτοιες αστάθειες είναι το αποτέλεσμα θερμικών διακυμάνσεων και εξαφανίζονται όταν $T \rightarrow 0$. Επίσης, αυστηρά μιλώντας, σε οποιαδήποτε πεπερασμένη θερμοκρασία οι διακυμάνσεις αποκλίνουν μόνο για απεριόριστα μεγάλους 2D κρυστάλλους ($k \rightarrow 0$). Επειδή οι αποκλίσεις είναι μικρές (λογαριθμικές), οι κρύσταλλοι περιορισμένων μεγεθών ενδέχεται να εμφανίζουν απείρως μικρές διακυμάνσεις τουλάχιστον σε χαμηλές θερμοκρασίες. Αυτές οι διακυμάνσεις θέτουν ένα θεμελιώδη περιορισμό στην ύπαρξη και τη σύνθεση κρυστάλλων χαμηλών διαστάσεων. Η ανάπτυξη και η σύνθεση γενικά απαιτεί αυξημένες θερμοκρασίες, στις οποίες μόνο οι κρυσταλλίτες πολύ περιορισμένου μεγέθους μπορεί να είναι ευσταθείς σε επίπεδη μορφή, και, επειδή η αντοχή κάμψης αυτών των κρυστάλλων είναι συνήθως χαμηλή, γενικά θα θρυμματίζονται και θα διπλώνονται εύκολα δημιουργώντας δομές τριών διαστάσεων.

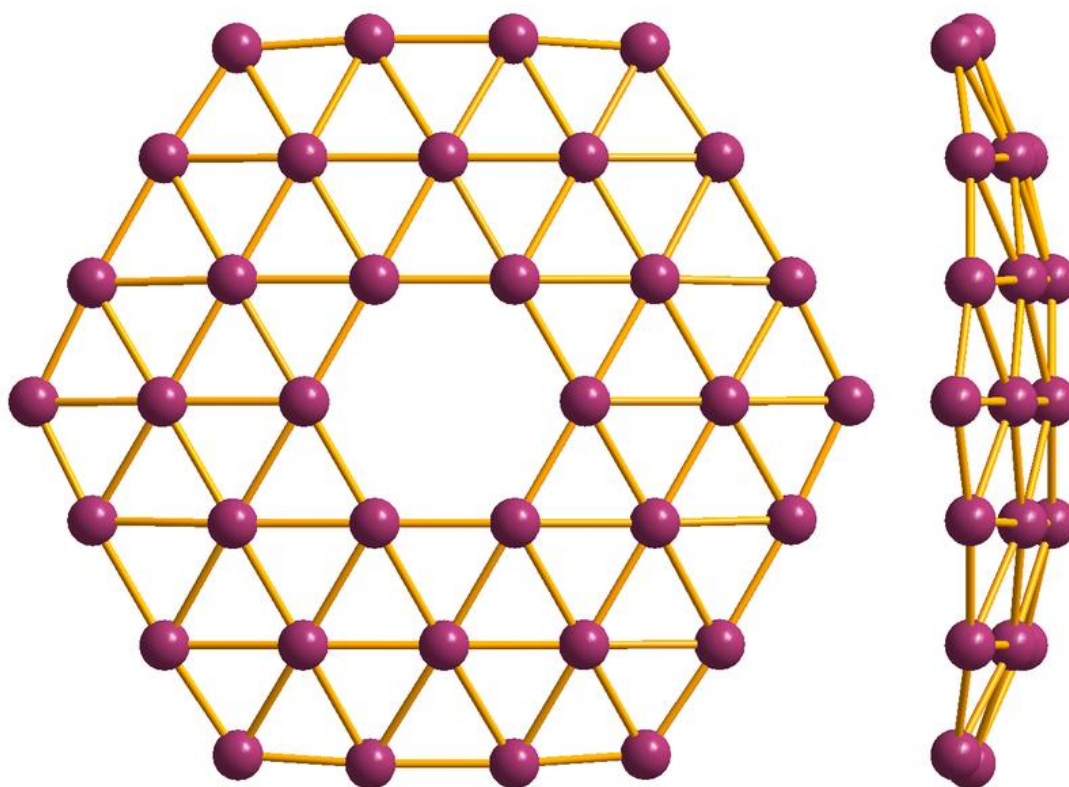
Το μεγαλύτερο επίπεδο μόριο που έχει συντεθεί μέχρι σήμερα είναι το C_{222} και η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τη δημιουργία του είναι η κυκλοαπουδρογόνωση (cyclodehydrogenation) σε χαμηλή θερμοκρασία (θερμοκρασία δωματίου) ενός 3D πρόδρομου μορίου.

Ένας πιθανός τρόπος για την αντιμετώπιση του προβλήματος της αστάθειας των 2D κρυστάλλων είναι η καταρχήν σύνθεση αυτών ως μέρος μιας 3D δομής και στη συνέχεια η εξαγωγή του 2D μέρους του συστήματος σε χαμηλές θερμοκρασίες. Πράγματι, αυτή η στρατηγική είναι η βάση όλων των μεθόδων σύνθεσης του γραφένιου που υπάρχουν σήμερα. Οι διακυμάνσεις, οι οποίες ενδέχεται να αποκλίνουν σε υψηλές θερμοκρασίες, μειώνονται αισθητά κατά τη διάρκεια της σύνθεσης λόγω

της αλληλεπίδρασης με την τρισδιάστατη μήτρα (υπόστρωμα) ενώ η εξαγωγή των 2D κρυστάλλων στη συνέχεια μπορεί να πραγματοποιηθεί σε χαμηλές θερμοκρασίες όπου οι διακυμάνσεις εξαφανίζονται.

1.3 ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΔΙΔΙΑΣΤΑΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Graphyne: Είναι άλλο ένα διδιάστατο υλικό που αποτελεί μία αλλοτροπική μορφή του άνθρακα. Μοιάζει αρκετά στο γραφένιο. Πρόκειται για ένα πλέγμα βενζολικών δακτυλίων οι οποίοι είναι συνδεδεμένοι με ακετυλενικούς δεσμούς. Η πιθανή ύπαρξή του αναφέρθηκε για θεωρητικά για πρώτη φορά πριν το 1960. Θεωρείται υλικό ανταγωνιστικό του γραφενίου.

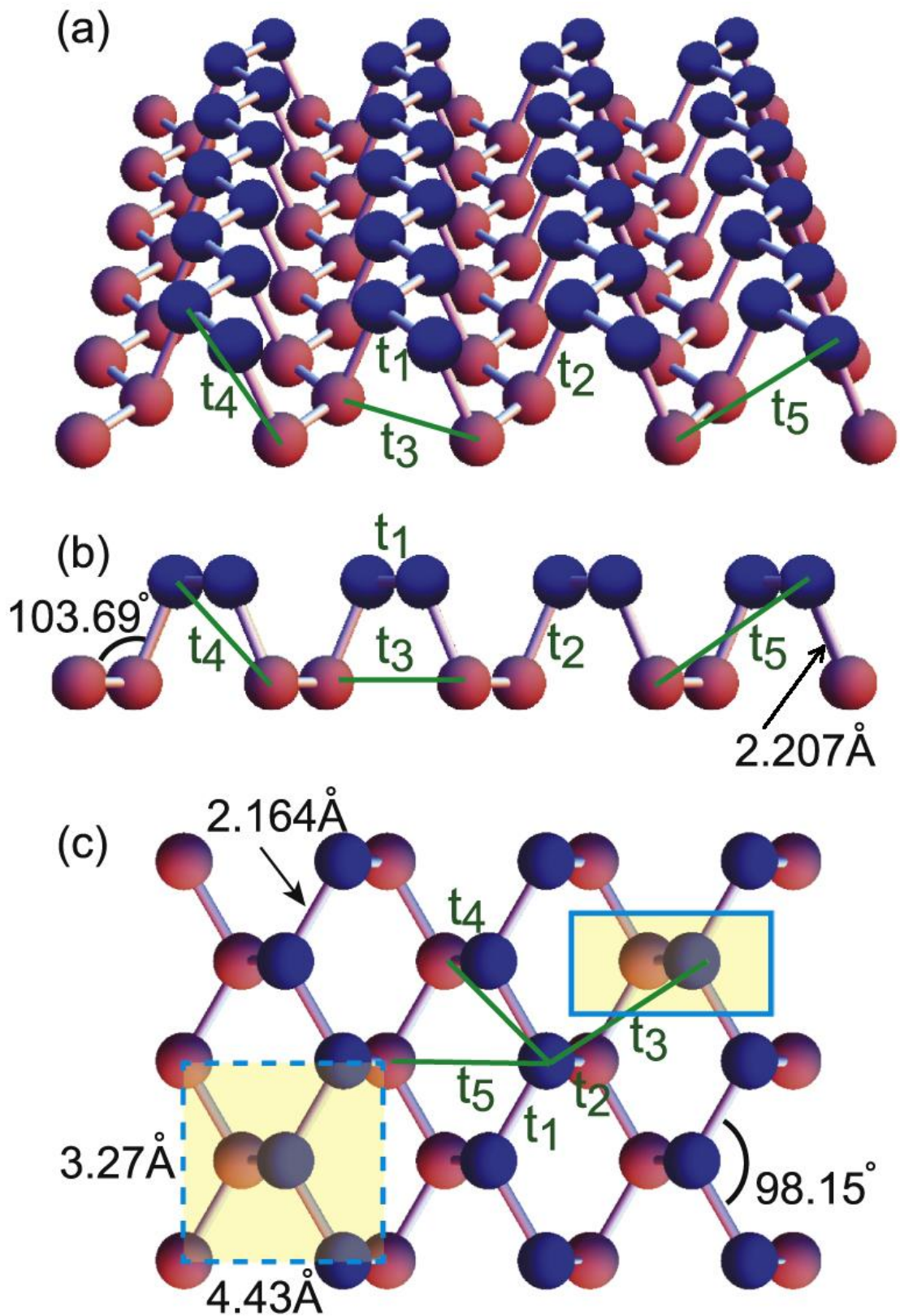


Σχήμα 1.2 Το σύμπλεγμα (cluster) B_{36} είναι η μικρότερη δομή borophene [6].

Borophene: Είναι ένα κρυσταλλικό μονοατομικό στρώμα βορίου (B) γνωστό και ως φύλλο βορίου. Η ύπαρξή του προβλέφθηκε θεωρητικά στα μέσα της δεκαετίας του 1990. Πειραματικά κατασκευάστηκαν διάφορες δομές Borophene το 2015.

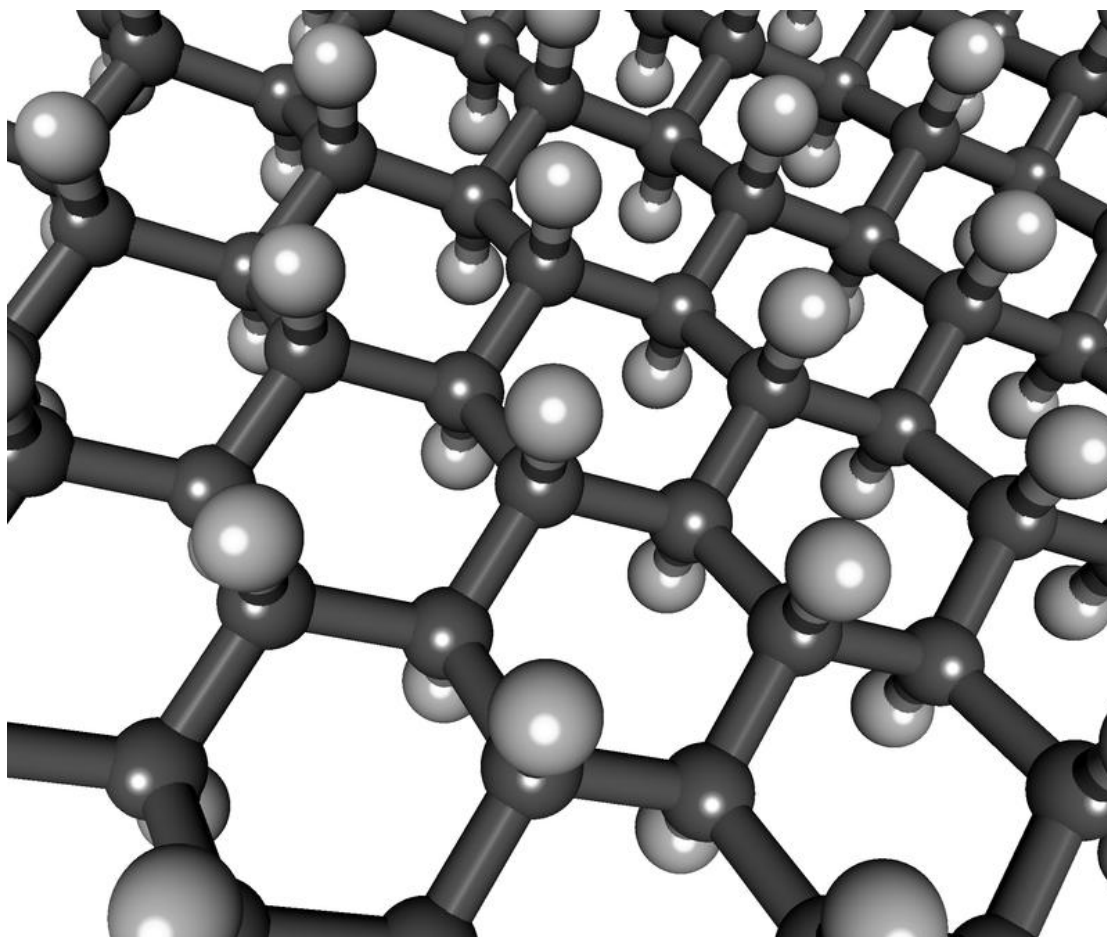
Silicene: Είναι μία διδιάστατη αλλοτροπική μορφή του πυριτίου (Si). Έχει μία εξαγωνική δομή κηρήθρας όμοια με αυτή του γραφενίου.

Phosphorene: Είναι μία διδιάστατη αλλοτροπική μορφή του φωσφόρου (P). Έχει μία εξαγωνική μονοατομική δομή. Αν και η δομή του μοιάζει με αυτή του γραφενίου, παρουσιάζει σημαντικές διαφορές από αυτό όσον αφορά τις ηλεκτρονικές του ιδιότητες. Έχει μη μηδενικό ενεργειακό χάσμα και επίσης υψηλή τιμή ευκινησίας των ηλεκτρονίων. Αυτή η ιδιότητα το καθιστά καλύτερο ημιαγωγό από το γραφένιο. Η σύνθεση φωσφορενίου πραγματοποιείται κυρίως με μεθόδους αποκόλλησης με μικρομηχανική διάσπαση ή απολέπιση υγρής φάσης. Η πρώτη μέθοδος έχει χαμηλή απόδοση, ενώ η δεύτερη παράγει ελεύθερα νανοστρώματα σε διαλύτη και όχι σε στερεά υποστρώματα. Οι διαδικασίες από τη βάση προς τα πάνω (bottom-up) όπως η εναπόθεση χημικών ατμών (CVD) δεν χρησιμοποιούνται λόγω της υψηλής δραστηριότητάς τους. Επομένως, για την ώρα, οι πλέον αποτελεσματικές μέθοδοι για την κατασκευή μεγάλου εμβαδού λεπτών φιλμ φωσφορενίου είναι οι τεχνικές υγρής συναρμολόγησης όπως η μέθοδος Langmuir-Blodgett που περιλαμβάνει τη συναρμολόγηση και στη συνέχεια την εναπόθεση νανοστρωμάτων σε στερεά υποστρώματα.



Σχήμα 1.3 Η δομή του φωσφορενίου. (a) μπροστινή όψη, (b) πλαϊνή όψη, (c) όψη από την κορυφή [6].

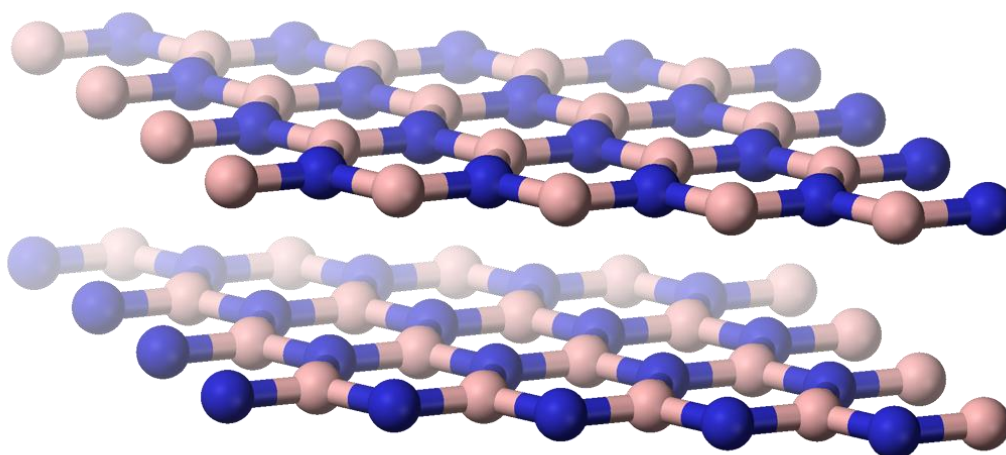
Graphane: Είναι ένα πολυμερές που αποτελείται από άνθρακα και υδρογόνο. Ο χημικός του τύπος είναι $(CH)_n$ όπου ο αριθμός n παίρνει πολύ μεγάλες τιμές. Το γραφάνιο είναι μία μορφή πλήρως υδρογονωμένου γραφενίου. Το υδρογονωμένο γραφένιο είναι μία ενδιάμεση κατάσταση όπου έχουμε μερική υδρογόνωση. Οι δεσμοί μεταξύ των ατόμων άνθρακα του γραφανίου έχουν την διευθέτηση sp^3 σε αντίθεση με το γραφένιο που είναι sp^2 . Έτσι το γραφάνιο μπορεί να θεωρηθεί ως το διδιάστατο ανάλογο του κυβικού διαμαντιού. Η πρώτη θεωρητική αναφορά στο γραφάνιο έγινε το 2013 και για πρώτη φορά παράχθηκε το 2009. Παράγεται από καταλυτική υδρογόνωση του γραφενίου. Το γραφάνιο ντοπαρισμένο με οπές (p-doped graphane) χρησιμοποιείται ως υπεραγωγός υψηλών θερμοκρασιών.



Σχήμα 1.4 Η δομή του γραφανίου [6].

Hexagonal Boron Nitride: Πρόκειται για μία δομή κηρήθρας όπου εναλλάσσονται άτομα βορίου και αζώτου σε απόσταση (πλεγματική

σταθερά) 1.45^{A} . Τα νανοστρώματα του νιτριδίου του βορίου παρουσιάζουν μεγάλο ενεργειακό χάσμα (5-6 eV) το οποίο μεταβάλλεται αισθητά με την παρουσία ατελειών μέσα στο πλέγμα, με ντοπάρισμα με ξένα άτομα (doping) και με άλλους τρόπους. Εξαιτίας αυτών των ιδιοτήτων θεωρείται άριστος μονωτής και χρησιμοποιείται σε ηλεκτρικές διατάξεις. Είναι πολύ καλός αγωγός της θερμότητας και παρουσιάζει υψηλή θερμική ευστάθεια.



Σχήμα 1.5 Η δομή του εξαγωνικού νιτριδίου του βορίου [6].

1.4 ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ

Τα νανοσύνθετα (nanocomposites) είναι σύνθετα υλικά στα οποία τουλάχιστον μία από τις φάσεις παρουσιάζει διαστάσεις στην περιοχή των νανομέτρων ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Τα νανοσύνθετα υλικά έχουν αναδειχθεί ως κατάλληλες εναλλακτικές λύσεις για να ξεπεραστούν οι περιορισμοί των μικροσωματιδίων και των μονολιθικών ενώ παράλληλα δημιουργούν προκλήσεις προετοιμασίας που σχετίζονται με τον έλεγχο της στοιχειακής σύνθεσης και της στοιχειομετρίας στη φάση nanocluster. Αναφέρονται ότι είναι τα υλικά του 21ου αιώνα από την άποψη της μοναδικότητας του σχεδιασμού και των συνδυασμών ιδιοτήτων που δεν υπάρχουν στα συμβατικά σύνθετα υλικά. Η γενική κατανόηση αυτών των ιδιοτήτων δεν έχει ακόμη επιτευχθεί, παρόλο που τα πρώτα

συμπεράσματα σχετικά με αυτά τα υλικά δημοσιεύθηκαν ήδη από το 1992.

Ο αριθμός των δημοσιευμένων επιστημονικών εργασιών που περιέχουν λέξεις όπως η νανοεπιστήμη, η νανοτεχνολογία, τα νανοϋλικά, κ.τ.λ. διπλασιάστηκε σε 1,6 έτη στα τέλη της δεκαετίας του 1990. Επίσης, έχουν δημοσιευθεί σε επιστημονικά περιοδικά πολλές χιλιάδες εργασίες που περιέχουν τη λέξη κλειδί νανοςύνθετο τις τελευταίες. Ομοίως, έχουν δοθεί πάρα πολλά διπλώματα ευρεσιτεχνίας τα οποία έχουν να κάνουν αποκλειστικά με τα νανοςύνθετα. Επιπλέον, ειδικά συνέδρια και ειδικά τεύχη ορισμένων περιοδικών έχουν αφιερωθεί αποκλειστικά στην αναδυόμενη επιστήμη και τεχνολογία των νανοϋλικών.

Έχει αναφερθεί ότι μπορεί να παρατηρηθούν μεταβολές στις ιδιότητες των σωματιδίων όταν το μέγεθος των σωματιδίων είναι μικρότερο από ένα συγκεκριμένο επίπεδο, το οποίο ονομάζεται «κρίσιμο μέγεθος» (Πίνακας 1.1). Επιπλέον, καθώς οι διαστάσεις φτάνουν στο επίπεδο νανομέτρου, οι αλληλεπιδράσεις σε διεπαφές φάσης βελτιώνονται σε μεγάλο βαθμό και αυτό είναι σημαντικό για την ενίσχυση των ιδιοτήτων των υλικών. Σε αυτό το πλαίσιο, ο λόγος επιφάνειας / όγκος ενισχυτικών υλικών που χρησιμοποιούνται στην παρασκευή νανοςύνθετων υλικών είναι κρίσιμος για την κατανόηση των σχέσεων δομής-ιδιότητας τους.

Πίνακας 1.1 Μεγέθη νανοςύνθετων στα οποία παρατηρούμε σημαντικές μεταβολές σε συγκεκριμένες ιδιότητες [5]

Ιδιότητα	Μέγεθος στο οποίο αναμένεται μεταβολή
Καταλυτική ικανότητα	<5
Μείωση μαγνητικής σκληρότητας	<20
Δείκτης διάθλασης	<50
Παραμαγνητισμός και άλλα ηλεκτρομαγνητικά φαινόμενα	<100
Αντοχή	<100
Μηχανική σκληρότητα και πλαστικότητα	<100

Περαιτέρω, η ανακάλυψη νανοσωλήνων άνθρακα (Carbon Nanotubes, CNTs) το 1991 και η επακόλουθη χρήση τους για την κατασκευή σύνθετων υλικών που παρουσιάζουν μερικές από τις μοναδικές μηχανικές, θερμικές και ηλεκτρικές ιδιότητες που συνδέονται με τα CNTs, πρόσθεσαν μια νέα και ενδιαφέρουσα διάσταση σε αυτή την περιοχή. Η δυνατότητα μετατροπής των CNTs σε σύνθετα προϊόντα και κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα άνοιξε νέους δρόμους για την επεξεργασία και την εφαρμογή των νανοϋλικών που περιέχουν CNTs. Σήμερα, τα νανوسύνθετα προσφέρουν νέες τεχνολογίες και επιχειρηματικές ευκαιρίες για όλους τους κλάδους της βιομηχανίας, ενώ επιπλέον είναι φιλικά προς το περιβάλλον.

Όπως και στην περίπτωση των μικροσωματιδίων, τα νανوسύνθετα υλικά μπορούν να ταξινομηθούν, σύμφωνα με τα υλικά μήτρας, σε τρεις διαφορετικές κατηγορίες όπως φαίνεται στον Πίνακα 1.2.

Νανοσυνθετικά κεραμικά πλέγματα (CMNC).

Νανοσύνθετα μεταλλικά πλέγματα (MMNC) και

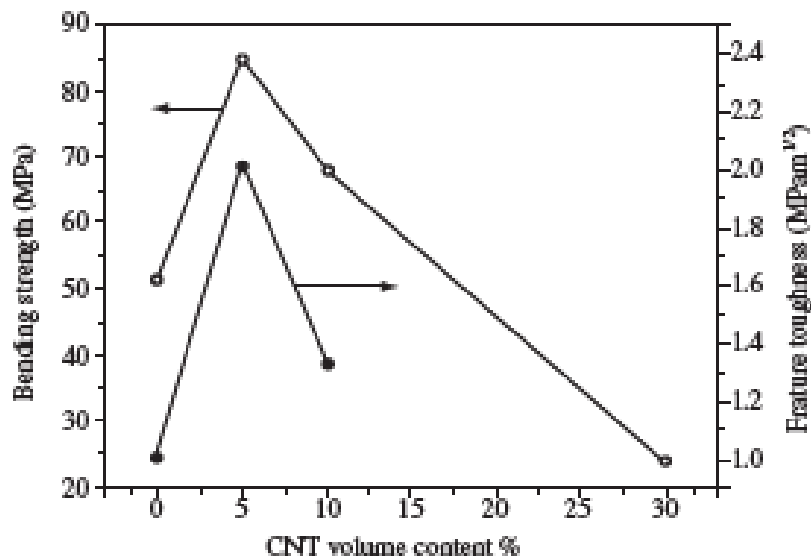
Νανοσυνθετικά πολυμερή μήτρας (PMNC).

Πίνακας 1.2 Οι κατηγορίες των νανοσύνθετων [5]

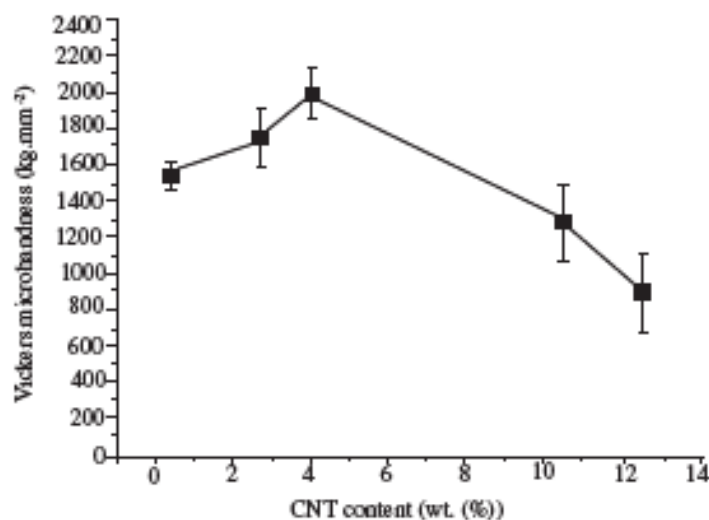
Class	Examples
Metal	Fe-Cr/Al ₂ O ₃ , Ni/Al ₂ O ₃ , Co/Cr, Fe/MgO, Al/CNT, Mg/CNT
Ceramic	Al ₂ O ₃ /SiO ₂ , SiO ₂ /Ni, Al ₂ O ₃ /TiO ₂ , Al ₂ O ₃ /SiC, Al ₂ O ₃ /CNT
Polymer	Thermoplastic/thermoset polymer/layered silicates, polyester/TiO ₂ , polymer/CNT, polymer/layered double hydroxides.

Τα νανοσύνθετα συστήματα, συμπεριλαμβανομένων εκείνων που ενισχύονται με CNTs, έχουν μελετηθεί εκτενώς από τη δεκαετία του 1990 και συνεπώς υπήρξε μια σταθερή και συνεχής αύξηση του αριθμού των δημοσιεύσεων σχετικά με το θέμα, συμπεριλαμβανομένων των άρθρων επισκόπησης από καιρό σε καιρό. Ο μεγαλύτερος αριθμός εργασιών ασχολείται με τα PMNC, εστιάζοντας κυρίως στις διάφορες

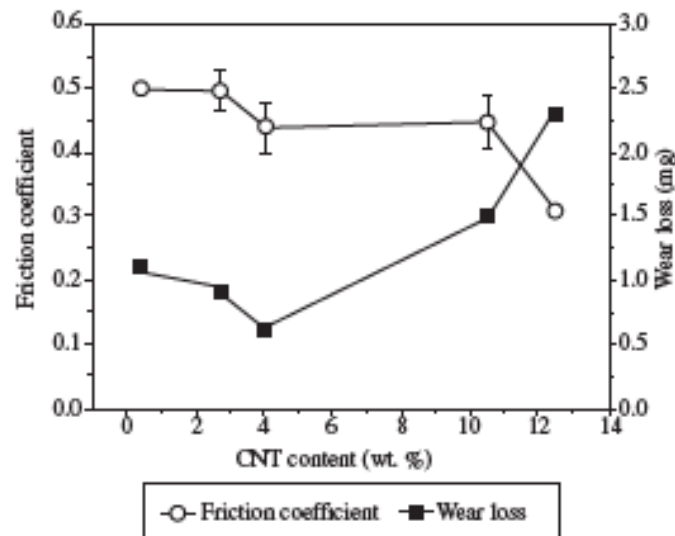
πτυχές της επεξεργασίας, στα στρωματοποιημένα πυριτικά άλατα, τα αγώγιμα και βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή συστήματα, ενισχυμένα με ίνες, με θέματα σχετικά με τη δομή, τη μορφολογία και τις ιδιότητες, καθώς και με εφαρμογές και προοπτικές, συμπεριλαμβανομένων βασικών ευκαιριών και προκλήσεων στην ανάπτυξη διαρθρωτικών και λειτουργικών νανοσύνθετων ινών.



Σχήμα 1.6 Επίδραση του περιεχομένου σε CNT στις μηχανικές ιδιότητες του SiO₂/CNT νανοσύνθετων [5].

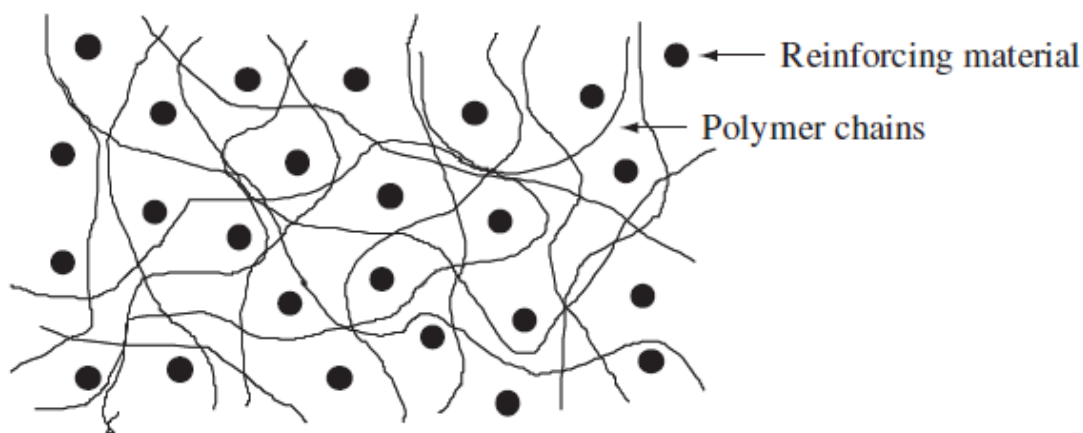


Σχήμα 1.7 Μεταβολή της μικροσκληρότητας σαν συνάρτηση του περιεχομένου σε CNT στα Al_2O_3/CNT νανοσύνθετα [5].



Σχήμα 1.8 Μεταβολή του συντελεστή τριβής και της απώλειας φθοράς σαν συνάρτηση του περιεχομένου σε CNT στα Al_2O_3/CNT νανοσύνθετα [5].

Τα σύνθετα υλικά με βάση τα πολυμερή είναι νέα υλικά με λιγότερο από μια δεκαετία ιστορίας. Πιστεύεται ότι ο πλήρης έλεγχος ολόκληρου του σύνθετου συστήματος βασισμένου στο πολυμερές και η βελτιστοποίηση των φυσικών ιδιοτήτων τους (όπως η ηλεκτρική αγωγιμότητα και η κολλοειδής σταθερότητα) δεν έχουν ακόμη επιτευχθεί, ενώ τόσο η εμπορική τους διαθεσιμότητα στο εγγύς μέλλον όσο και το μεγάλο άλμα προς τα εμπρός της επιστήμης των υλικών αυτών αναμένονται για την κατάλληλη αξιοποίησή τους.



Σχήμα 1.9 Τυπική δομή ενός νανοσύνθετου πολυμερικής μήτρας ενισχυμένου με σωματίδια [5].

Στην περίπτωση των βιοαποικοδομήσιμων νανοσύνθετων πολυμερών, έχουν συζητηθεί πρόσφατες εξελίξεις στην παρασκευή, τον χαρακτηρισμό και τις ιδιότητες, συμπεριλαμβανομένης της συμπεριφοράς κρυστάλλωσης και της ρεολογίας τήγματος, τόσο των μητρών όσο και των στρωματοποιημένων (montmorillonite). Ομοίως, η έμφαση στην ανθεκτικότητα και την επιφανειακή συγκόλληση μεταξύ των CNTs και των πολυμερών πλεγμάτων εξετάζεται κριτικά για να υπογραμμιστεί η μεταφορά τάσεων από τη μήτρα και το δυναμικό αυτών των σύνθετων υλικών για πιθανή μεγάλης κλίμακας παραγωγή CNT-πολυμερούς. Πιστεύεται ότι υπάρχει ένα κρίσιμο κλάσμα όγκου των CNTs για να αποκτήσουν την κατάλληλη ενίσχυση (όπως παρατηρείται στα μικροσύνθετα). Εντοπίζονται επίσης πιθανοί μηχανισμοί αποτυχίας σε τέτοια σύνθετα υλικά. Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι η ερευνητική προσπάθεια στα νανοσύνθετα με βάση το μέταλλο, συμπεριλαμβανομένων εκείνων με ενισχύσεις CNT, είναι πολύ περιορισμένη έως σήμερα.

1.5 ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΕΥΚΑΙΡΙΕΣ ΣΤΑ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ

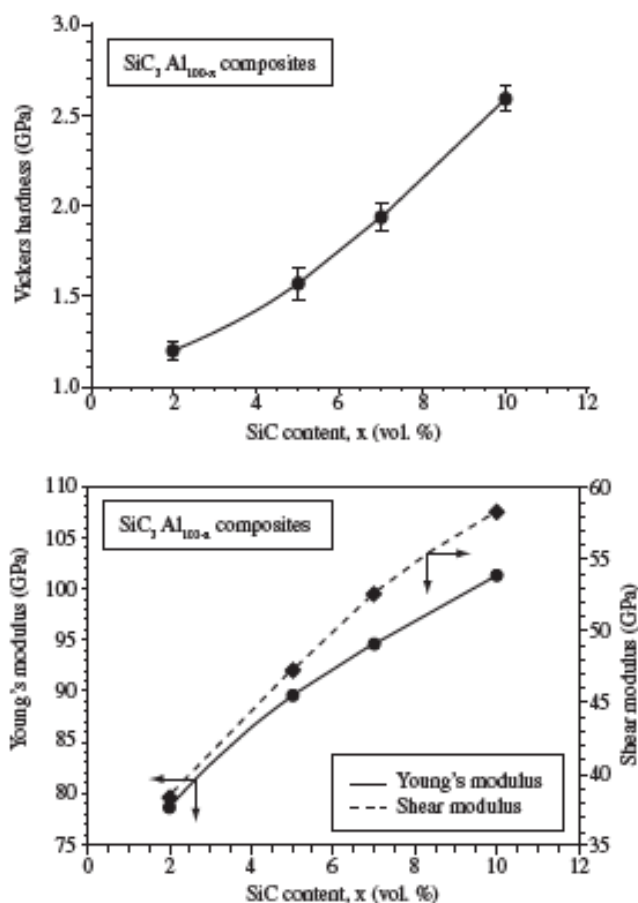
Στην ενότητα αυτή θα δούμε τις γενικές δυνατότητες των τριών τύπων νανοσύνθετων. Τα κεραμικά έχουν καλή αντοχή στη φθορά και

υψηλή θερμική και χημική σταθερότητα. Ωστόσο, είναι εύθραυστα. Στο πλαίσιο αυτό, η χαμηλή αντοχή των κεραμικών έχει παραμείνει ένα εμπόδιο για την ευρύτερη χρήση τους στη βιομηχανία. Προκειμένου να ξεπεραστεί αυτός ο περιορισμός, τα νανοσύνθετα κεραμικής μήτρας έχουν εξεταστεί πολύ, κυρίως λόγω της σημαντικής βελτίωσης των μηχανικών ιδιοτήτων που μπορούν να επιτευχθούν. Για παράδειγμα, η ενσωμάτωση συστατικών που απορροφούν ενέργεια, όπως τρίχες, ίνες, αιμοπετάλια ή σωματίδια στην κεραμική μήτρα μπορεί να οδηγήσει σε αυξημένη αντοχή σε θραύση. Οι ενισχύσεις εκτρέπουν τη ρωγμή ή / και παρέχουν στοιχεία γεφύρωσης, εμποδίζοντας το περαιτέρω άνοιγμα της ρωγμής. Επιπλέον, η ενσωματωμένη φάση υφίσταται μετατροπή φάσης σε συνδυασμό με την εκτόνωση του όγκου που ξεκινά από το πεδίο καταπόνησης μιας ρωγμής πολλαπλασιασμού, συμβάλλοντας στις διαδικασίες βαφής και ενίσχυσης ακόμη και σε νανοσύνθετα.

Το δυναμικό των νανοσύνθετων κεραμικών πλεγμάτων (CMNC), κυρίως του συστήματος Al_2O_3 / SiC , αποκαλύφθηκε στις αρχές της δεκαετίας του 1990. Οι περισσότερες μελέτες που έχουν δημοσιευθεί μέχρι τώρα επιβεβαίωσαν την αξιοσημείωτη ενίσχυση της μήτρας Al_2O_3 μετά την προσθήκη ενός χαμηλού (δηλ. $\sim 10\%$) κλάσματος όγκου σωματιδίων SiC κατάλληλου μεγέθους και θερμής συμπίεσης του προκύπτοντος μίγματος. Ορισμένες μελέτες έχουν εξηγήσει αυτόν τον μηχανισμό άμβλυνσης, βασισμένο στο ρόλο γεφύρωσης ρωγμών των ενισχυτικών νανοσωματιδίων. Συνεπώς, η ενσωμάτωση νανοϊνών υψηλής αντοχής σε κεραμικές μήτρες επέτρεψε την παρασκευή προηγμένων νανοσύνθετων με υψηλή σκληρότητα και ανώτερα χαρακτηριστικά στην αστοχία σε σύγκριση με τις αιφνίδιες αστοχίες των κεραμικών υλικών.

Τα νανοσύνθετα μεταλλικά πλέγματα (MMNC) αναφέρονται σε υλικά που αποτελούνται από μια μήτρα όλκιμου μετάλλου ή κράματος στην οποία εμφυτεύεται κάποιο νανο-υλικό ενίσχυσης. Αυτά τα υλικά συνδυάζουν μεταλλικά και κεραμικά χαρακτηριστικά, δηλαδή ολκιμότητα και ανθεκτικότητα με υψηλή αντοχή και μέτρο ελαστικότητας. Έτσι, τα νανοσύνθετα μεταλλικά πλέγματα είναι κατάλληλα για την παραγωγή υλικών με υψηλή αντοχή σε διαδικασίες διάτμησης ή συμπίεσης και δυνατότητες λειτουργίας σε υψηλές θερμοκρασίες. Δείχνουν εξαιρετική δυνατότητα εφαρμογής σε πολλούς τομείς, όπως οι αεροδιαστημική και οι αυτοκινητοβιομηχανίες και η

ανάπτυξη δομικών υλικών. Τόσο τα MMNC όσο και τα CMNC νανοσύνθετα με CNT υπόσχονται πολλά για το μέλλον, αλλά συγχρόνως δημιουργούν επίσης προκλήσεις τις οποίες πρέπει να αντιμετωπίσουν οι επιστήμονες.



Σχήμα 1.10 Συσχέτιση μεταξύ του περιεχομένου σε SiC, x, της σκληρότητας Vicker, του μέτρου του Young και του μέτρου διάτμησης των νανοσύνθετων $\text{Al}_{100-x}/\text{SiC}_x$ [5].

Πολυμερή υλικά χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιομηχανία λόγω της ευκολίας παραγωγής τους, του χαμηλού βάρους και συχνά όλκιμης φύσης. Ωστόσο, έχουν κάποια μειονεκτήματα, όπως χαμηλό μέτρο ελαστικότητας και αντοχή σε σύγκριση με τα μέταλλα και τα κεραμικά. Σε αυτό το πλαίσιο, μια πολύ αποτελεσματική προσέγγιση για τη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων είναι να προστεθούν ίνες, τρίχες, αιμοπετάλια ή σωματίδια ως ενισχύσεις στην πολυμερική μήτρα. Για παράδειγμα, τα πολυμερή έχουν ενισχυθεί με αρκετές ανόργανες ενώσεις, είτε συνθετικές είτε φυσικές, προκειμένου να αυξηθεί η αντοχή

στη θερμότητα και την κρούση, η επιβράδυνση της φλόγας και η μηχανική αντοχή και να μειωθεί η ηλεκτρική αγωγιμότητα και η διαπερατότητα του αερίου σε σχέση με το οξυγόνο και τον υδρατμό. Επιπλέον, οι μεταλλικές και κεραμικές ενισχύσεις προσφέρουν εντυπωσιακές ευκαιρίες σε ορισμένες μοναδικές μαγνητικές, ηλεκτρονικές, οπτικές ή καταλυτικές ιδιότητες που προέρχονται από ανόργανα νανοσωματίδια, οι οποίες έρχονται να προστεθούν σε άλλες ιδιότητες των πολυμερών όπως ικανότητα επεξεργασίας και ικανότητα σχηματισμού υμενίων.

Χρησιμοποιώντας αυτή την προσέγγιση, τα πολυμερή μπορούν να βελτιωθούν ενώ διατηρούν την ελαφριά και όλκιμη φύση τους. Μια άλλη σημαντική πτυχή είναι ότι οι ενισχύσεις σε νανοκλίμακα έχουν εξαιρετικές δυνατότητες δημιουργίας νέων φαινομένων, γεγονός που οδηγεί σε ειδικές ιδιότητες σε αυτά τα υλικά. Πρέπει να επισημανθεί ότι η αποτελεσματικότητα ενίσχυσης αυτών των σύνθετων υλικών, ακόμη και σε κλάσματα μικρού όγκου, είναι συγκριτικά το 40-50% της αντίστοιχης αποτελεσματικότητας των ινών σε μικροσύνθετα υλικά.

Η προσθήκη ενισχύσεων σε μια μεγάλη ποικιλία πολυμερών ρητινών παράγει μια δραματική βελτίωση της βιοδιασπασιμότητάς τους. Αυτό υπογραμμίζει ότι τα νανοςύνθετα πολυμερή πλέγματος (PMNC) είναι πολλά υποσχόμενα συστήματα για φιλικές προς το περιβάλλον εφαρμογές. Εκτός αυτού, τα μελλοντικά σχέδια για διαστημικές αποστολές περιλαμβάνουν μεγάλα υπερβολικά ελαφριά διαστημικά οχήματα που ονομάζονται "Gossamer". Τα υλικά που απαιτούνται για τέτοια διαστημικά οχήματα πρέπει να διαθέτουν και να διατηρούν έναν συγκεκριμένο συνδυασμό ιδιοτήτων επί μακρό χρονικό διάστημα (10-30 έτη) σε σχετικά σκληρά περιβάλλοντα όπως 173 έως 373 K για δορυφόρους και θερμοκρασίες 1273 K για οχήματα επανεισόδου, έκθεση σε ατομικό O₂ και ηλιακή ακτινοβολία. Ορισμένες από τις συσκευές διαστημικών οχημάτων Gossamer είναι κινητά μηχανικά μέρη, όπως γρανάζια και γυροσκόπια, ενώ άλλα περιλαμβάνουν ηλιακές συστοιχίες / πανιά, κεραίες και μονάδες κίνησης, ηλιακές κλίνες, ρόβερ, ραντάρ, ηλιακούς συγκεντρωτές και συστοιχίες ανακλαστήρων. Αναφέρεται ότι τα τμήματα αυτά θα πρέπει να κατασκευαστούν από εύκαμπτα, κατάλληλα υλικά, τα οποία μπορούν να διπλωθούν ή να συσκευαστούν σε μικρούς όγκους, όμοια με εκείνα που είναι διαθέσιμα σε συμβατικά οχήματα εκτόξευσης.

Αυτό απαιτείται επειδή η δομή που αποτελείται από εξαιρετικά ελαφρά εξαρτήματα θα αναπτυχθεί μηχανικά ή με τη διόγκωση σε ένα μεγάλο υπερ-ελαφρύ λειτουργικό διαστημικό σκάφος μόλις επιτευχθεί η απαιτούμενη τροχιά. Είναι επιτακτική ανάγκη τα προαναφερθέντα χαρακτηριστικά να είναι διαθέσιμα σε ένα μόνο υλικό. Τα πολυμερή νανοσύνθετα που ενσωματώνονται σε οξείδιο του μετάλλου φαίνεται να πληρούν αυτές τις απαιτήσεις. Αναμένεται ότι τέτοια διαστημικά σκάφη προσφέρουν ένα σημαντικό πλεονέκτημα κόστους σε σύγκριση με την κατασκευή σε τροχιά, και το μεγάλο μέγεθος μπορεί να επιτρέψει ορισμένες μοναδικές αποστολές. Παρομοίως, προωθητικά πυραύλων παρασκευάζονται από ένα νανοσύνθετο πολυμερές Al / Al₂O₃ για τη βελτίωση των βαλλιστικών επιδόσεων.

Από την άλλη πλευρά, ακόμη και μετά από μια δεκαετία έρευνας, δεν έχουμε καταφέρει να εκμεταλλευτούμε πλήρως τις δυνατότητες των CNTs ως νανοσκοπικές ενισχύσεις σε πολυμερείς μήτρες. Είναι λοιπόν φυσικό να αναμένονται ακόμη μεγάλες προκλήσεις και ευκαιρίες για το σύστημα αυτό οι οποίες έχουν κυρίως να κάνουν με τα παρακάτω:

α) Τα CNTs με μικρό αριθμό ατελειών ανά μονάδα μήκους διαθέτουν 500 φορές μεγαλύτερο εμβαδόν επιφάνειας ανά γραμμάριο σε σχέση με το ισοδύναμο κλάσμα όγκου μιας τυπικής ίνας άνθρακα, υψηλή αναλογία διαστάσεων (~ 1000), πολύ καλές ιδιότητες εφελκυσμού και πολύ υψηλές ηλεκτρικές και θερμικές αγωγιμότητες.

β) Λόγω της κοίλης φύσης τους, τα CNTs μπορούν να ανοίγουν και να γεμίζουν με μια ποικιλία υλικών συμπεριλαμβανομένων των βιολογικών μορίων, δημιουργώντας πολλές τεχνολογικές ευκαιρίες. Επιπλέον, οι ευκαιρίες για την επίτευξη ομοιογενούς διασποράς και ισχυρών διεπιφανειακών αλληλεπιδράσεων κάνουν τη χρήση των CNTs σε σύνθετα υλικά ακόμη πιο ενδιαφέροντα.

γ) Η δυνατότητα κλώσης πολυμερών για την απόκτηση κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων αποτελεί ασφαλώς μεγάλη υπόσχεση για την εκτεταμένη χρήση τους σε ποικίλες εφαρμογές, ιδίως στους τομείς των ηλεκτρονικών και της θερμικής διαχείρισης.

δ) Η νανοενίσχυση με βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή προσφέρουν μεγάλες δυνατότητες για το σχεδιασμό φιλικών προς το περιβάλλον "πράσινων υλικών" για μελλοντικές εφαρμογές.

Γενικά, οι ευκαιρίες φαίνεται να είναι εξαιρετικές για τα νανοσύνθετα υλικά και ως εκ τούτου υπάρχει ένα τεράστιο παγκόσμιο

ενδιαφέρον για αυτά τα υλικά. Το γεγονός αυτό αντικατοπτρίζεται από το μεγάλο πλήθος δημοσιεύσεων και διπλωμάτων ευρεσιτεχνίας στη διεθνή επιστημονική βιβλιογραφία.

Οι δυνατές εφαρμογές των τριών κατηγοριών νανοσύνθετων παρουσιάζονται στους επόμενους πίνακες.

Πίνακας 1.3 Δυνατές εφαρμογές των κεραμικών νανοσύνθετων συστημάτων [5]

Nanocomposites	Applications
SiO ₂ /Fe	High performance catalysts, data storage technology.
ZnO/Co	Field effect transistor for the optical femto-second study of interparticle interactions.
Metal oxides/Metal	Catalysts, sensors, opto-electronic devices.
BaTiO ₃ /SiC, PZT/Ag	Electronic industry, high performance ferroelectric devices.
SiO ₂ /Co	Optical fibres.
SiO ₂ /Ni	Chemical sensors.
Al ₂ O ₃ /SiC	Structural materials.
Si ₃ N ₄ /SiC	Structural materials.
Al ₂ O ₃ /NdAlO ₃ & Al ₂ O ₃ /LnAlO ₃	Solid-state laser media, phosphors and optical amplifiers.
TiO ₂ /Fe ₂ O ₃	High-density magnetic recording media, ferrofluids and catalysts.
Al ₂ O ₃ /Ni	Engineering parts.
PbTiO ₃ /PbZrO ₃	Microelectronic and micro-electromechanical systems.

Πίνακας 1.4 Δυνατές εφαρμογές των μεταλλικών νανοσύνθετων συστημάτων [5]

Nanocomposites	Applications
Fe/MgO	Catalysts, magnetic devices.
Ni/PZT	Wear resistant coatings and thermally graded coatings.
Ni/TiO ₂	Photo-electrochemical applications.
Al/SiC	Aerospace, naval and automotive structures.
Cu/Al ₂ O ₃	Electronic packaging.
Al/AlN	Microelectronic industry.
Ni/TiN, Ni/ZrN, Cu/ZrN	High speed machinery, tooling, optical and magnetic storage materials.
Nb/Cu	Structural materials for high temperature applications.
Fe/Fe ₂₃ C6/Fe ₃ B	Structural materials.
Fe/TiN	Catalysts.
Al/Al ₂ O ₃	Microelectronic industry.
Au/Ag	Microelectronics, optical devices, light energy conversion.

Πίνακας 1.5 Δυνατές εφαρμογές των πολυμερών νανοσύνθετων συστημάτων [5]

Nanocomposites	Applications
Polycaprolactone/SiO ₂	Bone-bioerodible for skeletal tissue repair.
Polyimide/SiO ₂	Microelectronics.
PMMA/SiO ₂	Dental application, optical devices.
Polyethylacrylate/SiO ₂	Catalysis support, stationary phase for chromatography.
Poly(p-phenylene vinylene)/SiO ₂	Non-liner optical material for optical waveguides.
Poly(amide-imide) / TiO ₂	Composite membranes for gas separation applications.
poly(3,4-ethylene-dioxythiophene)/V ₂ O ₅	Cathode materials for rechargeable lithium batteries.
Polycarbonate/SiO ₂	Abrasion resistant coating.
Shape memory polymers/SiC	Medical devices for gripping or releasing therapeutics within blood vessels.
Nylon-6/LS	Automotive timing-belt – TOYOTA.
PEO/LS	Airplane interiors, fuel tanks, components in electrical and electronic parts, brakes and tires.
PLA/LS	Lithium battery development.
PET/clay	Food packaging applications. Specific examples include packaging for processed meats, cheese, confectionery, cereals and boil-in-the-bag foods, fruit juice and dairy products, beer and carbonated drinks bottles.
Thermoplastic olefin/clay	Beverage container applications.
Polyimide/clay	Automotive step assists - GM Safari and Astra Vans.
Epoxy/MMT	Materials for electronics.
SPEEK/laponite	Direct methanol fuel cells.

2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

2.1 ΓΕΝΙΚΑ

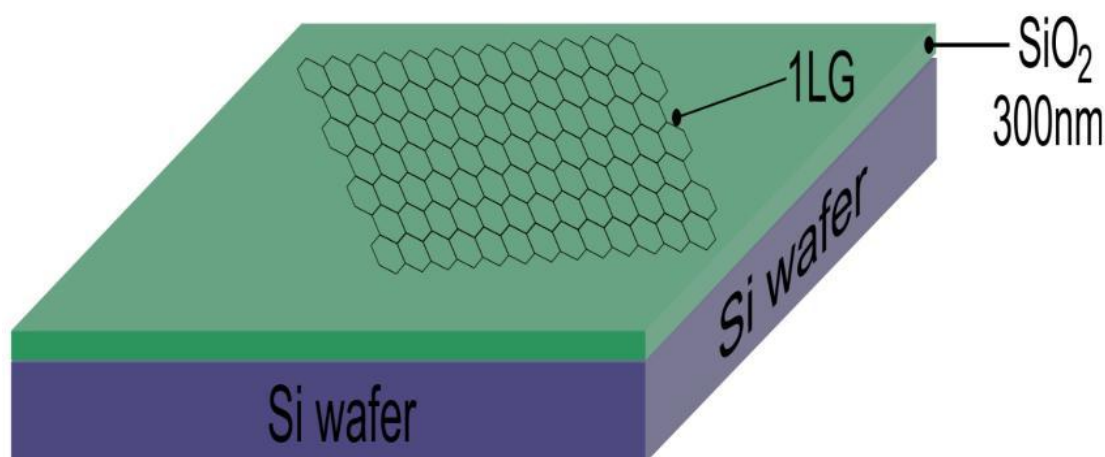
Το επιστημονικό ενδιαφέρον για το γραφένιο συνεχώς αυξάνεται και πάρα πολλές ερευνητικές ομάδες έχουν εστιάσει στους τρόπους παραγωγής και στις εφαρμογές του γραφενίου. Ο λόγος για αυτό το ενδιαφέρον οφείλεται κυρίως στην πολυλειτουργικότητα αυτού του 2D-ατομικού κρυστάλλου ο οποίος συνδυάζει μοναδικές ιδιότητες όπως η θερμική αγωγιμότητα της τάξης των 5000 W/mK, υψηλή ευκινησία ηλεκτρονίων σε θερμοκρασία δωματίου ($250.000 \text{ cm}^2 / \text{V s}$), μεγάλη επιφάνεια ($2630 \text{ m}^2 / \text{g}$), υψηλό μέτρο ελαστικότητας (1 TPa) και η υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Όλα αυτά καθιστούν το γραφένιο πολύ ελκυστικό για χρήση σε τεράστιο αριθμό εφαρμογών, όπως σύνθετα υλικά, τρανζίστορ επιδράσεως πεδίου, ηλεκτρομηχανικά συστήματα, αισθητήρες τάσης, ηλεκτρονικά, υπερπυκνωτές, αποθήκευση υδρογόνου και ηλιακά κύτταρα. Η εκμετάλλευση του γραφενίου είναι πιο δύσκολη σε ορισμένες εφαρμογές λόγω της 2D επίπεδης δομής του μαζί με το γεγονός ότι είναι ένα ημι-μέταλλο μηδενικού ενεργειακού χάσματος. Για το λόγο αυτό, το γραφένιο έχει υποστεί επεξεργασία σε διαφορετικές μορφές, όπως οι νανοταινίες (nanoribbons) και οι κβαντικές τελείες (quantum dots) για χρήση σε διατάξεις ημιαγωγών και υδροπηκτώματα (hydrogels) και αφρούς για βιολογικές και ενεργειακές εφαρμογές.

Παρόλα αυτά, η εφαρμογή του γραφενίου είναι ακόμα μια πρόκληση και το πιο σημαντικό πρόβλημα έγκειται στην προετοιμασία υψηλής ποιότητας και σαφώς καθορισμένου γραφενίου σε μεγάλες ποσότητες. Έχουν γίνει αρκετές προσπάθειες για να γίνει αυτό και θα παρουσιασθούν στη συνέχεια. Μια άλλη παράμετρος που είναι απαραίτητη για να εκμεταλλευτούμε τις μοναδικές ιδιότητες του

γραφενίου (τουλάχιστον στα μεγάλα συστήματα), είναι η δυσκολία διασφάλισης επαρκούς διασποράς του γραφενίου. Για το λόγο αυτό, μια σειρά στρατηγικών προετοιμασίας έχουν αναφερθεί στη σχετική βιβλιογραφία.

2.2 ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΑΠΟΛΕΠΙΣΗ

Η μηχανική απολέπιση είναι η απλούστερη από τις μεθόδους παρασκευής και είναι εκπληκτικό ότι η μέθοδος αυτή έκανε πραγματικότητα την παρασκευή του γραφενίου οδηγώντας στην απονομή του βραβείου Νόμπελ το 2010 στους Geim και Novoselov.



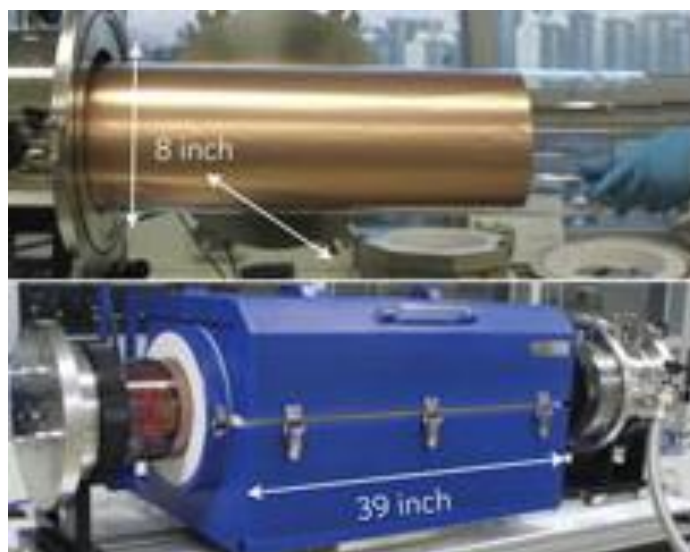
Σχήμα 2.1 Ανάπτυξη γραφενίου πάνω σε υπόστρωμα Si/SiO₂ [7].

Σε αυτήν την τεχνική, ένα κομμάτι του γραφίτη υποβάλλεται σε επανειλημμένη απολέπιση και στη συνέχεια μεταφέρεται σε ένα υπόστρωμα. Η απολέπιση γίνεται με την τοποθέτηση του γραφίτη ανάμεσα σε κολλητικές επιφάνειες. Οι επιφάνειες αυτές έρχονται σε επαφή και διαχωρίζονται πολλές φορές με αποτέλεσμα τον διαχωρισμό των επιπέδων του γραφίτη. Η διαδικασία αυτή σταματά όταν ο γραφίτης χάσει τη λάμψη του. Στη συνέχεια επικολλάται σε υμένιο διοξειδίου του πυριτίου. Ο αριθμός των στρωμάτων μπορεί στη συνέχεια να αξιολογηθεί με διαφορετικές μεθόδους, χρησιμοποιώντας απλό οπτικό μικροσκόπιο, φασματοσκοπία Raman, μικροσκοπία ατομικής δύναμης και / ή σάρωση

μικροσκοπίας σήραγγας. Αυτή η μέθοδος προετοιμασίας εξακολουθεί να παράγει τους κρυστάλλους υψηλότερης ποιότητας αλλά είναι χρήσιμη μόνο σε εργαστηριακή κλίμακα, στην εκτέλεση πειραμάτων και την παρασκευή πρωτοτύπων, καθώς δεν είναι δυνατή η χρήση της διαδικασίας αυτής σε μεγάλη κλίμακα.

2.3 ΧΗΜΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΑΤΜΩΝ

Η χημική εναπόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition, CVD) είναι μία από τις πιο χρήσιμες μεθόδους για την παρασκευή μονοστρωματικού γραφενίου υψηλής δομικής ποιότητας για χρήση σε μεγάλη ποικιλία διατάξεων. Δείγματα μεγάλης επιφάνειας μπορούν να παρασκευαστούν με έκθεση ενός μετάλλου σε διαφορετικούς υδρογονάνθρακες σε υψηλές θερμοκρασίες.



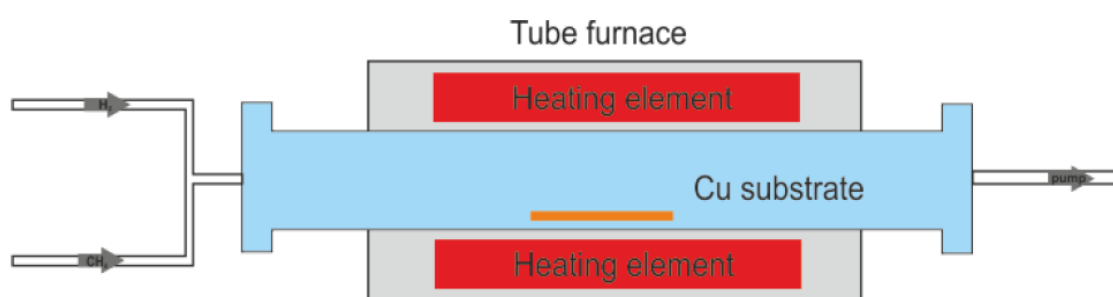
Εικόνα 2.1 Αντιδραστήρας CVD για την παραγωγή γραφενίου σε χαλκό [11].

Υπάρχουν διάφοροι τύποι διαθέσιμων μεθόδων CVD όπως CVD ενισχυμένη με πλάσμα, θερμική CVD, CVD θερμού / ψυχρού τοιχώματος και πολλοί άλλοι. Ο ακριβής μηχανισμός σχηματισμού του γραφενίου εξαρτάται από το υπόστρωμα ανάπτυξης, αλλά συνήθως

αρχίζει με την αύξηση των ατόμων άνθρακα πάνω στο μέταλλο μετά την αποσύνθεση των υδρογονανθράκων. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί μια μεγάλη ποικιλία υποστρωμάτων, όπως Cu, Ni, Pt, Ru, Ir κ.ά.

Εκτός από τους αέριους υδρογονάνθρακες όπως το μεθάνιο, το αιθυλένιο ή το ακετυλένιο, έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί και υγροί όπως το εξάνιο ή το πεντάνιο. Η πολύ μεγάλη γκάμα υλικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη μέθοδο CVD για την παραγωγή γραφενίου μπορεί να περιλαμβάνει ακόμη και τρόφιμα, έντομα και απόβλητα.

Η μεταφορά του γραφενίου από το υπόστρωμα ανάπτυξης στο υπόστρωμα που μας ενδιαφέρει μπορεί να είναι δύσκολη λόγω της χημικής αδράνειας του γραφενίου και μπορεί να προσδώσει ελαττώματα και ρυτίδες στο υλικό, ενώ οι θερμικές διακυμάνσεις μπορούν επίσης να επηρεάσουν τη σταθερότητα του αναπτυσσόμενου υλικού. Επιπλέον, η πολυπλοκότητα της διαδικασίας CVD και οι υψηλές απαιτήσεις ενέργειας για τη συγκεκριμένη μέθοδο προσθέτουν επιπλέον δυσκολίες στο συνολικό έργο. Παρόλα αυτά η CVD εξακολουθεί να παραμένει μία από τις πιο επιτυχημένες μεθόδους για την παραγωγή γραφενίου μεγάλης επιφάνειας.



Σχήμα 2.2 Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου της χημικής εναπόθεσης ατμών για την Παρασκευή γραφενίου [7].

Όσον αφορά την παραγωγή μεγάλης κλίμακας, το CVD είναι ένας βιώσιμος υποψήφιος για την παραγωγή υψηλής ποιότητας γραφενίου σε μεγάλες ποσότητες και για αυτό το λόγο αρκετές ερευνητικές ομάδες έχουν επικεντρώσει τις προσπάθειές τους προς αυτήν την κατεύθυνση. Σε μία από τις πρώτες προσπάθειες χρησιμοποιήθηκε μια διαδικασία roll-to-roll (RTR) για την παραγωγή υμενίου γραφενίου 30 ιντσών. Στη συνέχεια, η τεχνική RTR εφαρμόστηκε επιτυχώς για τη συνεχή

παραγωγή γραφενίου. Άλλοι ερευνητές παρήγαγαν γραφένιο και πάλι με μια διαδικασία RTR χρησιμοποιώντας όμως έναν ομοκεντρικό σωλήνα CVD. Στη συνέχεια αναπτύχθηκε μία μέθοδος επιφανειακής μηχανικής με την οποία έγινε δυνατό να παραχθεί μονοκρυσταλλικό γραφένιο μεγέθους της τάξης των cm με παθητικοποίηση της δραστικής ουσίας των θέσεων και τον έλεγχο της πυκνότητας του γραφενίου με τη χρήση προεπεξεργασίας μελαμίνης της επιφάνειας Cu. Επιπλέον, μία πραγματικά ελπιδοφόρα και διαφορετική προσπάθεια από τις προηγούμενες παρήγαγε υψηλής ποιότητας μονοστρωματικό γραφένιο με τη χρήση resistive heating CVD ψυχρού τοιχώματος, που ήταν επίσης 100 φορές ταχύτερο από το συμβατικό CVD. Παρά τα πολλά υποσχόμενα αποτελέσματα που αναφέρθηκαν από αυτές και παρόμοιες τεχνικές, η μαζική παραγωγή γραφενίου με τη μέθοδο CVD επικεντρώθηκε κατά κύριο λόγο στην βιομηχανία ηλεκτρονικών συσκευών.

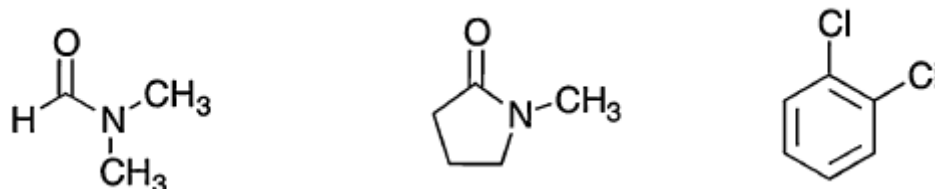
Μια πολύ ενδιαφέρουσα μέθοδος για την παραγωγή κρυσταλλικού μονοφωσφορικού κρυστάλλου μεγέθους ιντσών έχει προταθεί. Πρόκειται για μια μέθοδο ελεγχόμενης πυρήνωσης σε κράμα Cu-Ni, με την τοπική τροφοδότηση των προδρόμων άνθρακα σε μία επιθυμητή θέση. Η χρήση του συγκεκριμένου κράματος ενεργοποίησε έναν ισοθερμικό μηχανισμό διαχωρισμού, ο οποίος είχε ως αποτέλεσμα υψηλότερους ρυθμούς ανάπτυξης. Το τελικό υλικό ήταν υψηλής ποιότητας, 1,5 ίντσας, μονοκρυσταλλικό γραφένιο, που συντέθηκε σε 2,5 ώρες και παρουσίασε ευκινησία Hall $10,000-20,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ σε θερμοκρασία δωματίου.

2.4 ΑΠΟΛΕΠΙΣΗ ΥΓΡΗΣ ΦΑΣΗΣ

Η απολέπιση της υγρής φάσης είναι μια άλλη μέθοδος που χρησιμοποιείται ευρέως για την παραγωγή γραφενίου και περιλαμβάνει τρία διαφορετικά βήματα:

- ✓ διασπορά σε ένα διαλύτη ή επιφανειοδραστικό,
- ✓ απολέπιση
- ✓ καθαρισμό για να διαχωριστεί το απολεπισμένο υλικό από το μη απολεπισμένο και, αν παρέχεται ως σκόνη, να αφαιρεθεί εντελώς κάθε ίχνος των διαλυτών.

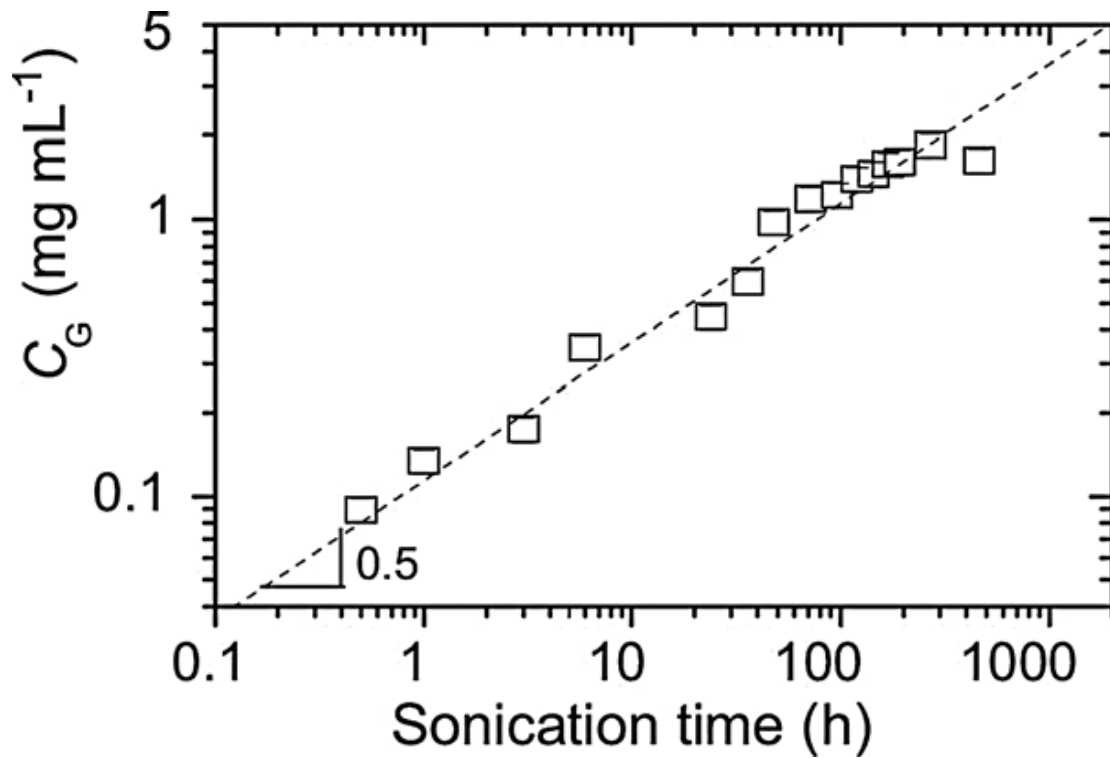
Αρχικά χρησιμοποιήθηκαν υπέρηχοι για την απολέπιση των νιφάδων γραφίτη σε έναν κατάλληλο διαλύτη, όπως το NMP που είναι ένας πολικός και χαμηλής επιφανειακής τάσης οργανικός διαλύτης.



Σχήμα 2.3 Χημική δομή των πιο συνηθισμένων διαλυτών που χρησιμοποιούνται στην απολέπιση υγρής φάσης του γραφίτη [9].

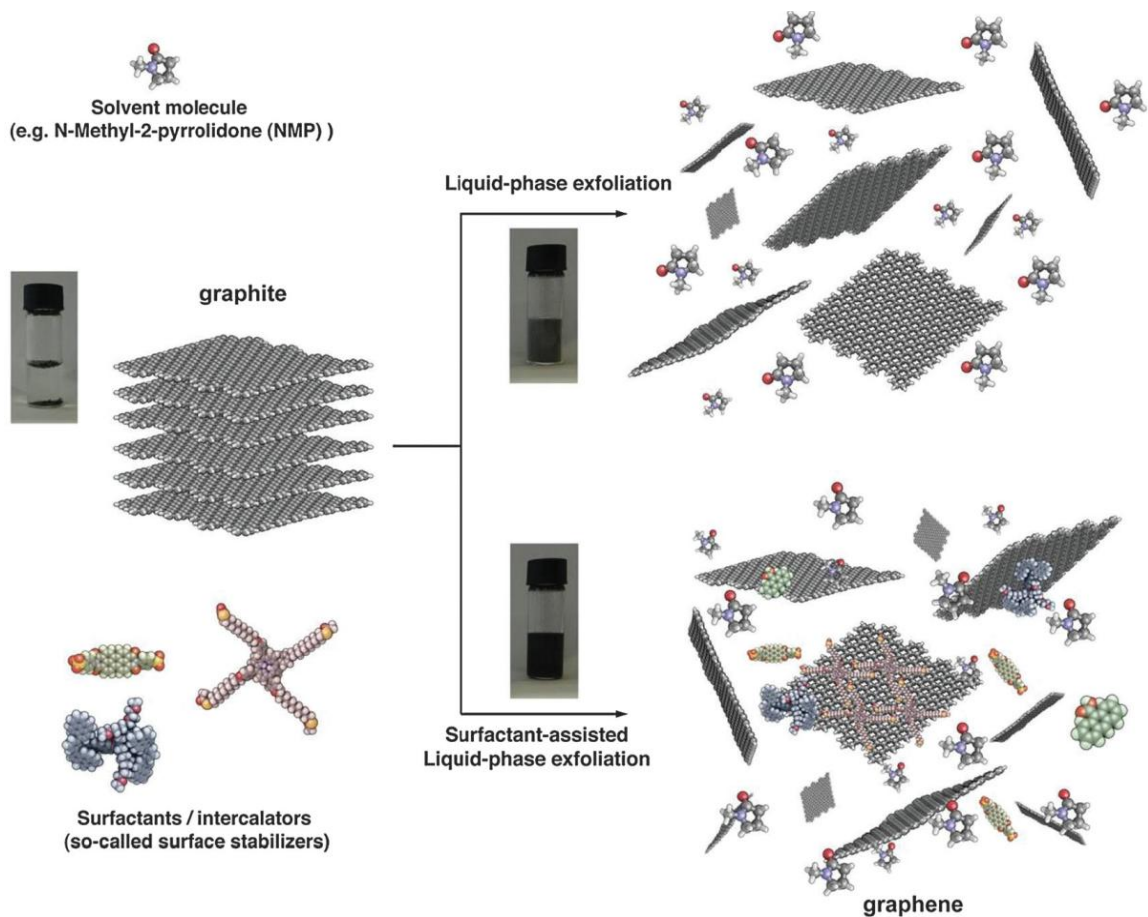
Ο χρόνος δράσης των υπέρηχων (ultrasonication) είναι πολύ σημαντικός γιατί μπορούν να επιτευχθούν υψηλότερες συγκεντρώσεις γραφενίου με μεγαλύτερους χρόνους υπερηχοποίησης (σχήμα 2.4), σε βάρος της κατανάλωσης ενέργειας. Μετά το τέλος του σταδίου αυτού, το υλικό αποτελείται από παχύτερες νιφάδες, οι οποίες μπορούν να απομακρυνθούν με υπερφυγοκέντρωση. Υψηλότερες ταχύτητες φυγοκέντρωσης οδηγούν σε λεπτότερες νιφάδες αλλά με μικρό πλάγιο μέγεθος, κάτι που δεν είναι τόσο χρήσιμο στις εφαρμογές όπως τα σύνθετα υλικά.

Μία ποικιλία υγρών μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη διασπορά του γραφενίου, συμπεριλαμβανομένων των υδατικών επιφανειοδραστικών (surfactant) ουσιών. Οι επιφανειοδραστικές ουσίες είναι ουσίες που τείνουν να μειώσουν την επιφανειακή τάση του υγρού μέσα στο οποίο διαλύονται. Η έξοδος αυτής της διαδικασίας μπορεί να εκτιμηθεί από την απόδοση που ορίζεται από το λόγο του αριθμού των μονοστρωματικών νιφάδων προς τον συνολικό αριθμό των γραφιτικών νιφάδων της διασποράς. Η απόδοση μπορεί να προσαρμοστεί μεταβάλλοντας το αρχικό ποσό του γραφίτη, το χρόνο κατεργασίας με υπέρηχους και την ταχύτητα περιστροφής του φυγοκεντρητή καθώς επίσης και άλλες παραμέτρους.



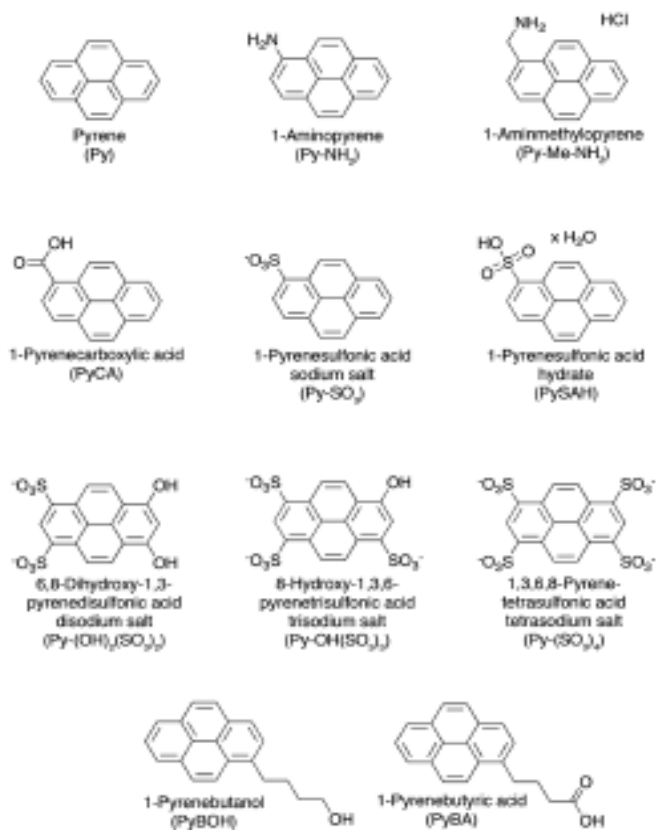
Σχήμα 2.4 Συγκέντρωση του γραφενίου σε NMP μετά τη φυγοκέντρωση ως συνάρτηση του χρόνου δράσης των υπερήχων [9].

Τα προβλήματα που σχετίζονται με τη συγκεκριμένη διαδικασία περιλαμβάνουν τις ηλεκτρικές ιδιότητες του παραγόμενου γραφενίου που μπορεί να είναι παρόμοιες με εκείνες του οξειδίου του γραφενίου ως αποτέλεσμα της κακής μεταφοράς στις επαφές μεταξύ των φύλλων γραφενίου. Επιπλέον, η χρήση ιδιαίτερα δραστικών διαλυτών μπορεί να αυξήσει το κόστος, ενώ η ίδια η διαδικασία είναι δυνητικά μη φιλική προς το περιβάλλον αφού πρέπει να χρησιμοποιηθούν μεγάλες ποσότητες διαλύτη λόγω της πολύ χαμηλής διαλυτότητας του γραφενίου.



Σχήμα 2.5 Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας της απολέπισης υγρής φάσης χωρίς (πάνω δεξιά) και παρουσία (κάτω δεξιά) επιφανειοδραστικών μορίων [9].

Η απολέπιση σε υγρή φάση είναι μία από τις πιο ελπιδοφόρες τεχνικές για την αναβάθμιση της παραγωγής του γραφενίου. Η απλότητα, η ταχύτητα και η υψηλή απόδοση που χαρακτηρίζουν αυτή τη διαδικασία την καθιστούν πολύ ελκυστική για τη μαζική παραγωγή του γραφενίου.



Σχήμα 2.6 Χημική δομή των πιο συνηθισμένων επιφανειοδραστικών ουσιών που χρησιμοποιούνται στην απολέπιση υγρής φάσης [9].

Μια σημαντική πρόοδος έγινε από τον Paton et al. [8] που έδειξε ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν μεγαλύτερες διατμητικές δυνάμεις αντί της υπερηχητικής σπηλαίωσης και, με τον τρόπο αυτό, παράγαν απολεπισμένο γραφένιο σε μεγάλη κλίμακα (100 λίτρα). Ο κρίσιμος ρυθμός διάτμησης για την απολέπιση του γραφενίου βρέθηκε να είναι 10^4 s^{-1} , τιμή που μπορεί να επιτευχθεί ακόμη και από συμβατικά μίξερ κουζίνας.

Μετά τη φυγοκέντρηση, ο μέσος αριθμός των στρωμάτων βρέθηκε να είναι μικρότερος από 10, ενώ τα τυπικά πλάγια μεγέθη των νανοσωματιδίων ήταν από 300 έως 800 nm. Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι η απόδοση που επιτεύχθηκε ήταν σχετικά χαμηλή και η επιλογή του υλικού έναρξης μαζί με τη βελτιστοποίηση του κινητήρα μπορεί να επηρεάσει σημαντικά την αποτελεσματικότητα της απολέπισης.

Λόγω των υφιστάμενων βιομηχανικών γνώσεων και εξοπλισμού, η υγρή απολέπιση είναι πιθανώς η πιο βιώσιμη επιλογή για την

αναβάθμιση της παραγωγής γραφενίου. Ωστόσο, όπως έχει επισημανθεί και από τους Ciesielski και Samori στην επισκόπησή τους [9], είναι πολύ σημαντικό να τυποποιηθεί η διαδικασία και να οριστεί ένα πρωτόκολλο που θα μπορεί εύκολα να αναπαραχθεί, το οποίο θα βασίζεται στις βασικές παραμέτρους της διαδικασίας. Αυτό θα είναι ένα σημαντικό βήμα προς την απλούστευση της διαδικασίας που είναι σίγουρα αναγκαία για την εφαρμογή της στη βιομηχανία.

2.5 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΑΠΟΛΕΠΙΣΗ

Η συγκεκριμένη προσέγγιση περιλαμβάνει τη χρήση ενός υγρού διαλύματος (ηλεκτρολύτη) και ενός ηλεκτρικού ρεύματος το οποίο χρησιμοποιείται για την κατανάλωση ενός ηλεκτροδίου που αποτελείται από γραφίτη. Αυτή η διαδικασία λαμβάνει χώρα μέσω ανοδικής οξείδωσης ή καθοδικής αντίδρασης του ηλεκτροδίου γραφίτη. Οι μέθοδοι που βασίζονται στις καθοδικές αντιδράσεις είναι καταλληλότερες για την παραγωγή υψηλής ποιότητας αγωγίμου γραφενίου λίγων στρωμάτων για χρήση σε ενεργειακές και οπτικές εφαρμογές. Από την άλλη πλευρά, η ανοδική οξείδωση αναφέρεται ευρύτερα στη βιβλιογραφία. Το προκύπτον ανοδικό υλικό αποτελείται από διάφορα στρώματα γραφενίου, έχει χαμηλή απόδοση και μοιάζει με οξείδιο του γραφενίου από την άποψη της κατάσταση οξείδωσης, σε αντίθεση με το παρθένο μονοστρωματικό γραφένιο. Το πλεονέκτημα της ηλεκτροχημικής απολέπισης έναντι των άλλων μεθόδων είναι ότι η διαδικασία πραγματοποιείται μέσω ενός μόνο βήματος, το οποίο καθιστά ευκολότερη τη λειτουργία, ενώ η χρονική διάρκεια της διαδικασίας είναι μερικά λεπτά ή το πολύ λίγες ώρες, σε αντίθεση με τις περισσότερες μεθόδους που απαιτούν μεγαλύτερους χρόνους για την παραγωγή και σταθεροποίηση του τελικού υλικού.

Μια πολύ σημαντική παράμετρος για τα νανοσύνθετα είναι το πλευρικό μέγεθος των παραγόμενων νιφάδων, το οποίο εξαρτάται από το την πηγή γραφίτη και τις συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιείται η διαδικασία της απολέπισης. Τα προϊόντα που παράγονται με μη οξειδωτικά άλατα μπορούν να φτάσουν σε ένα πλευρικό μέγεθος των 50 μm με πάχος 2-3 στρωμάτων.

Επιπλέον, η χρήση υγρών ηλεκτρολυτών ή υδατικών επιφανειοδραστικών ουσιών καθιστά τη διαδικασία φιλική προς το περιβάλλον. Επιπλέον, παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον το γεγονός ότι αυτή η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ενός προϊόντος πολύ παρόμοιου με το οξειδίο του γραφένιου (GO), με τη χρήση του LiClO_4 ως ηλεκτρολύτη, αποφεύγοντας τις επικίνδυνες και τοξικές χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται στις περισσότερες μεθόδους παρασκευής του GO.

Η ηλεκτροχημική μέθοδος μπορεί να προσφέρει δυνατότητες παραγωγής του γραφένιου σε μεγάλη κλίμακα λόγω όλων των προαναφερθέντων πλεονεκτημάτων της, ωστόσο υπάρχουν αρκετά μειονεκτήματα που πρέπει να ληφθούν υπόψη. Τα ιοντικά υγρά που χρησιμοποιούνται είναι ακριβά, ενώ η πτυχωτή μορφολογία του γραφένιου που μπορεί να παραχθεί μπορεί να περιορίσει τις εφαρμογές του.

2.6 ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΓΩΓΗ ΤΟΥ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Η χημική αναγωγή την απολέπιση του οξειδίου του γραφένιου σε μονοστρωματικό GO και στη συνέχεια την επιτόπου (in situ) αναγωγή του GO για την παραγωγή μονοστρωματικού γραφένιου. Αυτή η διαδικασία επηρεάζεται έντονα από την επιλογή του διαλύτη, το αναγωγικό μέσο και το επιφανειοδραστικό, τα οποία συνδυάζονται για να διατηρηθεί ένα σταθερό εναιώρημα. Η ποιότητα του υλικού που παράγεται δεν μπορεί να θεωρηθεί υψηλή δεδομένου ότι περιέχει τόσο εσωτερικές ατέλειες (όπως ακμές ή παραμορφώσεις) όσο και εξωτερικές ατέλειες (όπως ομάδες που περιέχουν O και H). Επομένως είναι γενικά αμφισβητήσιμο εάν το παραγόμενο υλικό μπορεί να θεωρηθεί σωστά ως γραφένιο.

Μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορα αναγωγικά μέσα όπως η μονοένυδρη υδραζίνη (η οποία είναι η πιο συνηθισμένη στις πρώτες προσπάθειες εφαρμογής αυτής της μεθόδου), υδροκινόνη, ενώσεις που περιέχουν θείο και άλλες. Η εξάλειψη των ομάδων που περιέχουν οξυγόνο από το GO απαιτούν ισχυρή αναγωγική ικανότητα αλλά από την

άλλη μεριά η διαδικασία δεν πρέπει να αφήνει ίχνη που μπορεί να επηρεάσουν το τελικό προϊόν.

Η χρήση φιλικών προς το περιβάλλον ουσιών, όπως το L-ασκορβικό οξύ, έχει υιοθετηθεί κατά τα τελευταία χρόνια λόγω της ανάγκης να αποφευχθεί η χρήση ισχυρών χημικών ουσιών. Τέτοιες μέθοδοι έχουν το πλεονέκτημα της επεξεργασιμότητας του υλικού σε διαφορετικούς διαλύτες και τη σχετικά εύκολη χρήση της διαδικασίας για παραγωγή μεγάλης κλίμακας. Από την άλλη πλευρά, η χρήση των φιλικών προς το περιβάλλον διαλυτών δεν αποδίδουν γραφένιο με ποιότητα τόσο υψηλή όσο αυτού που παρασκευάζεται με υδραζίνη, ενώ η παραγωγή του αρχικού προϊόντος GO συνεπάγεται τη χρήση εξίσου ισχυρών και επικίνδυνων χημικών ουσιών, τα οποία πρέπει να επίσης ελαχιστοποιηθούν κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας.

Επιπλέον, η θερμική αναγωγή του GO μπορεί να πραγματοποιηθεί χρησιμοποιώντας γρήγορο ρυθμό θέρμανσης, παρουσία ενός αδρανούς αερίου σε υψηλές θερμοκρασίες (μέχρι 1000 °C). Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου εξαρτάται από την αύξηση της πίεσης κατά τη διαδικασία θέρμανσης που εξουδετερώνει τις δυνάμεις van der Waals που υπάρχουν μεταξύ των φύλλων γραφενίου και διευκολύνει την απολέπιση των νιφάδων.

Η παραγωγή υλικού που μοιάζει με γραφένιο από την αναγωγή του GO έχει τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί σε παραγωγικές διαδικασίες μεγάλης κλίμακας, παρόμοια με την απολέπιση υγρής φάσης. Ωστόσο η χημική ανομοιογένεια του GO μαζί με την αναπόφευκτη δημιουργία ατελειών κατά τη διάρκεια της οξειδωτικής διαδικασίας μπορεί να οδηγήσει σε σημαντικές δυσκολίες.

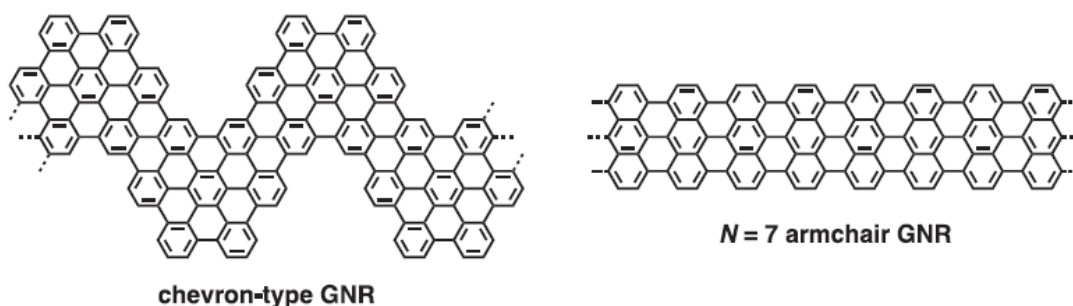
2.7 ΣΥΝΘΕΣΗ ΑΠΟ ΚΑΤΩ ΠΡΟΣ ΤΑ ΠΑΝΩ

Μια εναλλακτική μέθοδος για τη σύνθεση του γραφενίου είναι η προσέγγιση από κάτω προς τα πάνω (bottom-up synthesis), όπου παρασκευάζονται μόρια του γραφενίου από μικρά και ατομικά ακριβή δομικά στοιχεία. Αυτά τα δομικά στοιχεία πρέπει έχουν τέτοιες ιδιότητες ώστε με εξωτερική διέγερση να μπορούν να συναρμολογηθούν στις επόμενες δομικές μονάδες. Η διαδικασία συνήθως λαμβάνει χώρα σε

υψηλές θερμοκρασίες όπου παράγονται οι δομικές παραλλαγές και στη συνέχεια μερικές από αυτές διαχωρίζονται προκειμένου να αποδώσουν την προβλεπόμενη δομή.

Το κύριο πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ο ακριβής έλεγχος της ανάλυσης σε ατομικό επίπεδο που καταλήγει σε πολύ υψηλής ποιότητας γραφένιο.

Ο Müllen και οι συνάδελφοί του [10] εργάστηκαν εκτενώς για την παραγωγή νανοταινιών γραφενίου (graphene nanoribbons, GNR) με την εφαρμογή μια σύνθεσης από κάτω προς τα άνω. Τα GNRs που παράχθηκαν ήταν συνήθως σχετικά μεγάλου μήκους (>200 nm), μπορούσαν να υποστούν επεξεργασία σε υγρή φάση και ήταν χημικά ακριβή. Η δομή τους ήταν τέτοια που έδινε δυνατότητες περαιτέρω επεξεργασίας τους και θα μπορούσαν να βρουν εφαρμογή σε πολλούς ερευνητικούς τομείς, όπως τα πολυμερή νανοςύνθετα.

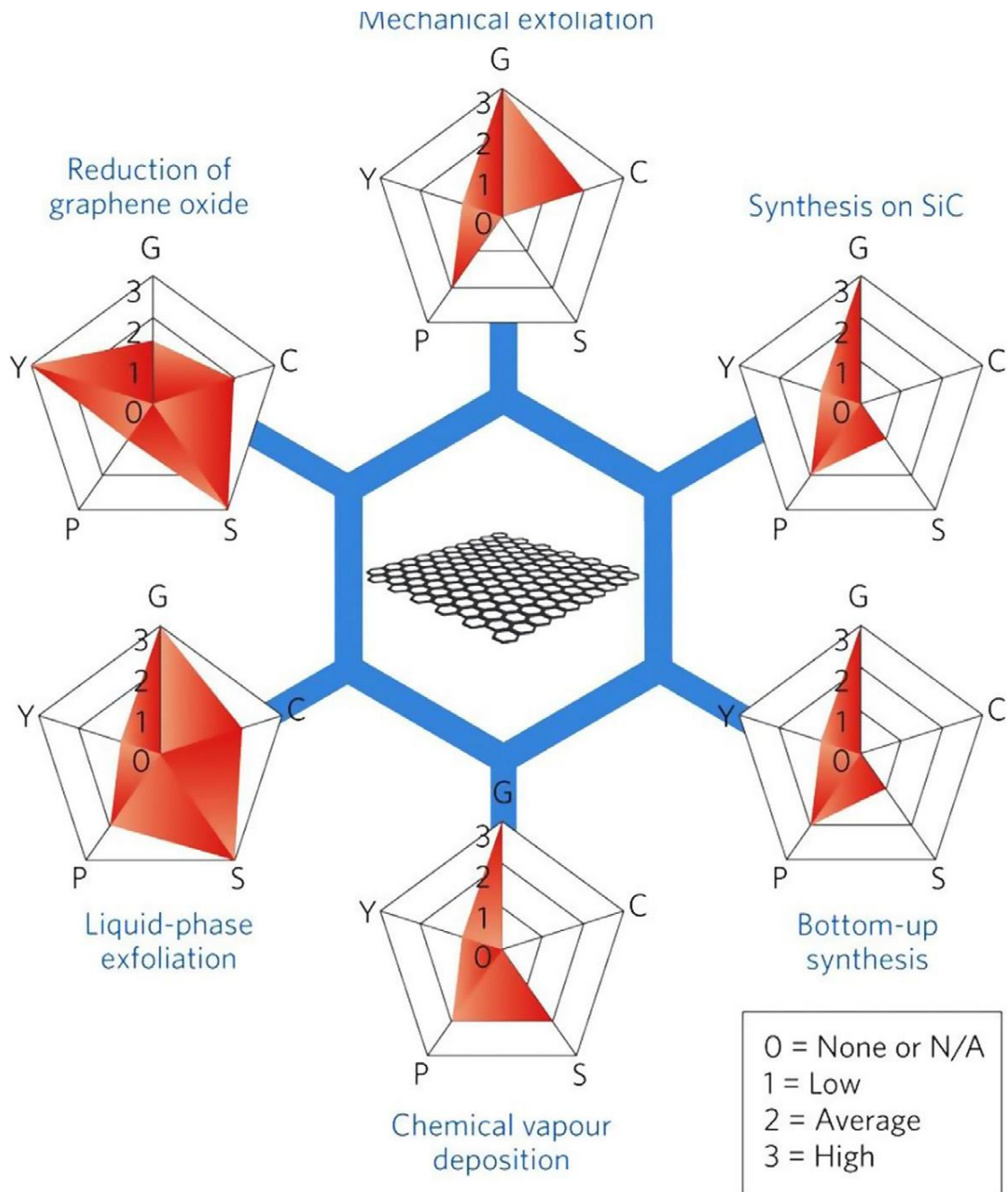


Σχήμα 2.7 Χημική δομή μη-ευθύγραμμου και ευθύγραμμου GNR κατασκευασμένου με τη μέθοδο από κάτω προς τα πάνω [10].

Ένα μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι οι περιορισμοί στον χειρισμό και τη μεταφορά του παραγόμενου υλικού, παράλληλα με τις ελάχιστες δυνατότητες επέκτασης σε πιο μαζική παραγωγή λόγω περιορισμών στην ομοιομορφία σε μεγάλη κλίμακα.

2.8 ΣΥΝΟΨΗ ΤΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ

Είναι σαφές ότι πραγματοποιούνται εντατικές ερευνητικές προσπάθειες τα τελευταία χρόνια σχετικά με τη μαζική παραγωγή του γραφενίου, προκειμένου να χρησιμοποιηθεί σε πρακτικές εφαρμογές. Κάθε μέθοδος παραγωγής αποδίδει τελικό προϊόν με διαφορετικά χαρακτηριστικά και έχει διαφορετικές δυνατότητες όσον αφορά την παραγωγή μεγάλης κλίμακας. Τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα κάθε μεθόδου παρουσιάζονται στο Σχήμα 2,8. Μπορεί να φανεί ότι κάθε μέθοδος παρουσιάζει διαφορετικά χαρακτηριστικά όσον αφορά την παραγωγή και γι' αυτόν τον λόγο, η επιλογή της μεθόδου θα πρέπει να πραγματοποιείται κάθε φορά, με βάση την εφαρμογή για την οποία θα χρησιμοποιηθεί το γραφένιο. Για παράδειγμα, η αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου που χρησιμοποιείται εκτεταμένα στη βιβλιογραφία παρουσιάζει πολύ υψηλή απόδοση και δυνατότητες μαζικής παραγωγής. ωστόσο η ποιότητα και η καθαρότητα του παραγόμενου υλικού είναι αρκετά χαμηλή. Επιπλέον, ορισμένες διεργασίες απολέπισης σε υγρή φάση μπορεί να έχουν χαμηλή απόδοση αλλά να παράγουν υψηλής ποιότητας γραφένιο και να έχουν δυνατότητες παραγωγής σε μεγάλη κλίμακα.



Σχήμα 2.8 Τα βασικά χαρακτηριστικά των πιο κοινών μεθόδων παραγωγής γραφένιου σε κλίμακα 0-3. (G) αναφέρεται στην ποιότητα του γραφένιου, (C) αναφέρεται στο κόστος της παραγωγής (μια χαμηλή τιμή αντιστοιχεί στο υψηλό κόστος παραγωγής), (S) αναφέρεται στην επεκτασιμότητα, (P) αναφέρεται στην καθαρότητα και (Y) αναφέρεται στην απόδοση κάθε μεθόδου [2].

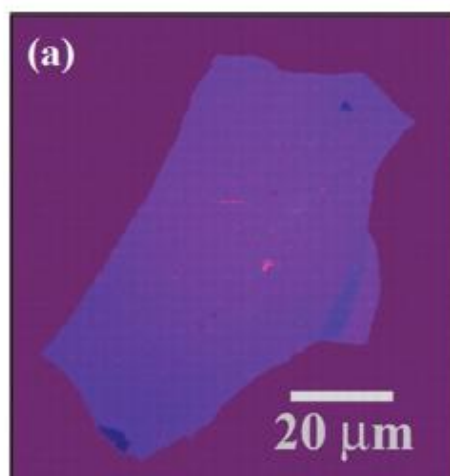
3. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

3.1 ΓΕΝΙΚΑ

Η πολυλειτουργικότητα του γραφενίου είναι ένας από τους λόγους για τους οποίους μπορεί εύκολα να χαρακτηριστεί από μια μεγάλη ποικιλία πειραματικών τεχνικών. Στη συνέχεια θα περιγράψουμε συνοπτικά τις σημαντικότερες από αυτές.

3.2 ΟΠΤΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ

Όσον αφορά τη μικροσκοπία, το γεγονός ότι είναι πολύ ενεργό οπτικά, καθιστά δυνατή την παρατήρηση του γραφενίου με ένα απλό οπτικό μικροσκόπιο και είναι δυνατό με αυτόν τον τρόπο να παρατηρηθούν νιφάδες με διαφορετικούς αριθμούς ατομικών στρωμάτων (σχήμα 3.1).



Σχήμα 3.1 Οπτική μικρογραφία μιας μεγάλης πολυστρωματικής νιφάδας γραφενίου με πάχος περίπου 3 nm [2].

Η ικανότητα πάντως των οπτικών μικροσκοπίων όσον αφορά τη μελέτη των διαφόρων μικροδομών περιορίζεται, λόγω της φύσης του φωτός, σε επίπεδα μεγεθύνσεων έως 1000x και σε διακριτική ικανότητα έως 0.2 μm

3.3 ΕΛΛΕΙΨΟΜΕΤΡΙΑ

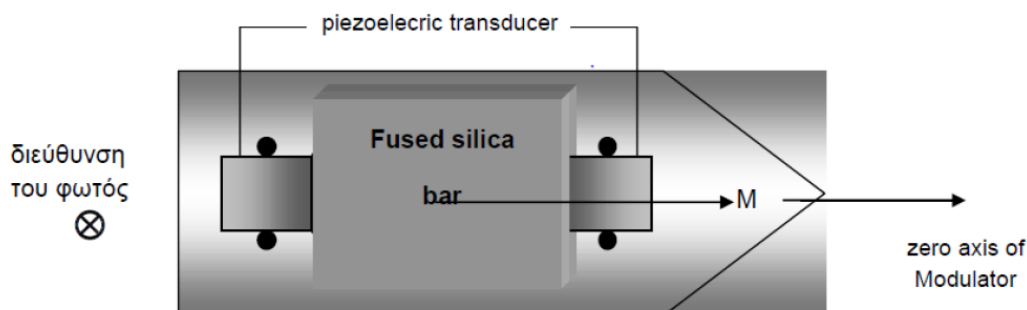
Η ελλειψομετρία είναι μια οπτική τεχνική που χρησιμοποιείται πολύ συχνά για τον χαρακτηρισμό επιφανειών και λεπτών υμενίων. Η βασική αρχή στην οποία στηρίζεται είναι η μεταβολή της πόλωσης μιας δέσμης φωτός, που προκαλείται από την ανάκλαση της από κάποια επιφάνεια ή από τη διάδοσή της μέσα από το υλικό. Από τη μεταβολή αυτής της κατάστασης πόλωσης μπορεί να υπολογισθεί το πάχος του φιλμ καθώς επίσης και οι οπτικές του ιδιότητες.

Η πόλωση μιας δέσμης φωτός καθορίζεται από τη χρονική συμπεριφορά του διανύσματος του ηλεκτρικού πεδίου του ηλεκτρομαγνητικού κύματος. Γενικά, το διάνυσμα του ηλεκτρικού πεδίου μπορεί να αναλυθεί σε δύο συνιστώσες μία παράλληλη στη διεύθυνση διάδοσης της δέσμης φωτός και μία κάθετη σε αυτήν. Οι δύο συνιστώσες ανακλώνται σε διαφορετικό βαθμό από την επιφάνεια στην οποία προσπίπτει η δέσμη. Με την ελλειψομετρία μετράμε το λόγο των συντελεστών ανάκλασης των δύο συνιστωσών. Ο λόγος αυτός συσχετίζεται θεωρητικά με το συντελεστή διάθλασης του υλικού της επιφάνειας και έτσι είναι δυνατόν να υπολογίσουμε το συντελεστή διάθλασης του υλικού.

Ένα μειονέκτημα της τεχνικής της ελλειψομετρίας είναι ότι αγνοεί τα φαινόμενα σκέδασης του φωτός. Έτσι, για να δώσει αξιόπιστα αποτελέσματα πρέπει η επιφάνεια πρέπει να είναι λεία ώστε η σκέδαση να είναι αμελητέα. Επίσης το πάχος του φιλμ θα πρέπει να είναι σταθερό σε ολόκληρο το τμήμα της επιφάνειας που φωτίζεται από τη δέσμη.

Η ελλειψομετρία μετατόπισης φάσης (Phase modulated ellipsometry, PME) είναι μία σύγχρονη ελλειψομετρική τεχνική στην οποία η ανίχνευση και ανάλυση του οπτικού σήματος γίνεται σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα. Στην τεχνική αυτή στην πορεία της φωτεινής

δέσμης παρεμβάλλεται ένας φωτοελαστικός διαμορφωτής του οποίου η λειτουργία βασίζεται στο πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο.



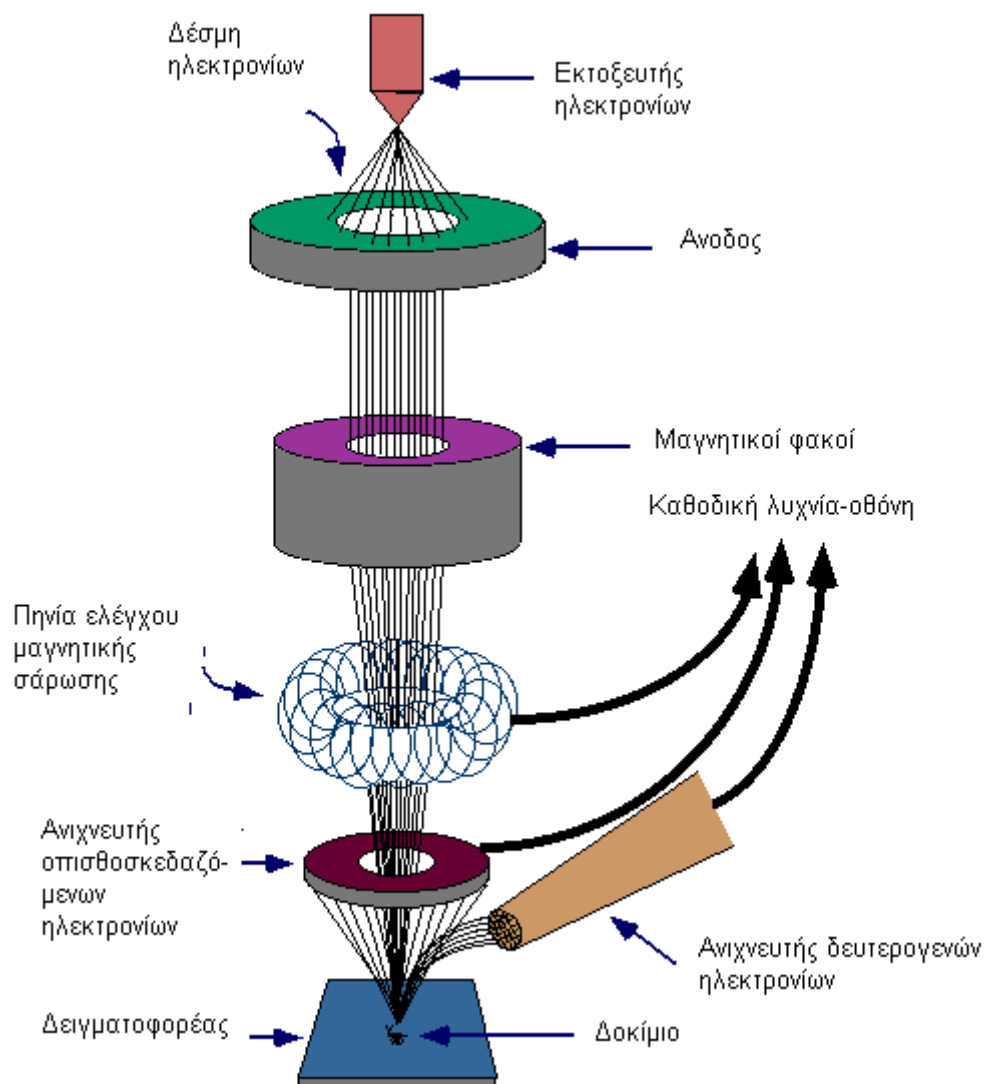
Σχήμα 3.2 Η τεχνική της ελλειψομετρίας διαμόρφωσης φάσης [12].

Στην περίπτωση του γραφενίου, η τεχνική της ελλειψομετρίας μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αξιολόγηση του αριθμού των στρωμάτων, όταν η αντίθεση του μικροσκοπίου δεν είναι αρκετά υψηλή.

3.4 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ

Η μορφολογία της επιφάνειας και οι αντίστοιχες ρυτίδες ή πτυχές μπορούν να παρατηρηθούν με τη βοήθεια της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (Scanning electron microscope, SEM), ενώ η πρωτοποριακή χρήση του in situ SEM μπορεί να δώσει πληροφορίες για τη δυναμική της ανάπτυξης του γραφενίου με CVD σε ένα υπόστρωμα χαλκού ή της ανάπτυξης σε ένα υπόστρωμα πολυκρυσταλλικού Ni.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που χρησιμοποιείται για την εξέταση αντικειμένων σε λεπτομερή κλίμακα. Λειτουργεί με τον ίδιο περίπου τρόπο με ένα οπτικό μικροσκόπιο με τη διαφορά ότι χρησιμοποιεί μία δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για ηλεκτρομαγνητικά κύματα. Τα ηλεκτρόνια, σύμφωνα με την Κβαντομηχανική, παρουσιάζουν εκτός της σωματιδιακής και κυματική φύση και συνεπώς μπορούν να εστιαστούν όπως και τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα, αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού).



Σχήμα 3.3 Διάγραμμα λειτουργίας του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης [13].



Εικόνα 3.1 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης [14].

Η δέσμη των ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του υπό μελέτη δείγματος και τα ηλεκτρόνια της δέσμης αλληλεπιδρούν με τα άτομα του δείγματος. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε

σχέση με τα άτομα των στοιχείων που περιέχονται στην υπό εξέταση επιφάνεια. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες X. Η ένταση των ηλεκτρονίων που εκπέμπονται από το δείγμα επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφανείας του. Έτσι το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφανείας. Από την παρατήρηση της διασποράς που παρουσιάζουν οι ενέργειες των ακτίνων X που εκπέμπονται από την επιφάνεια λόγω της αλληλεπίδρασης με την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει στοιχειακή ανάλυση του υλικού. Επομένως το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ιδανικό για τη μελέτη της μικροδομής στερεών δειγμάτων.

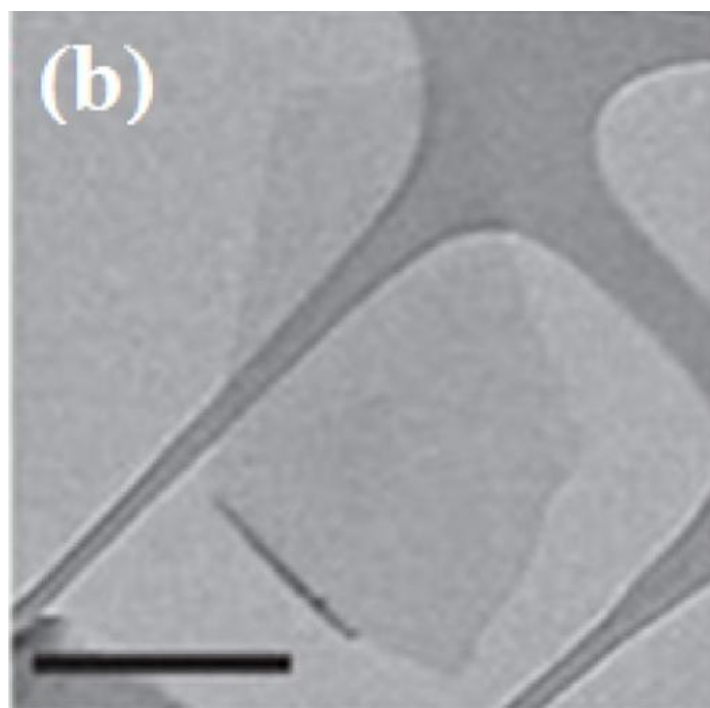
3.5 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΔΙΕΛΕΥΣΗΣ

Η ατομική δομή του γραφενίου μπορεί να παρατηρηθεί απευθείας με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (Transmission electron microscopy, TEM) η οποία είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για την αξιολόγηση των διαφόρων δομών, όπως ατέλειες κενών θέσεων, περιστροφές δεσμών, άκρες εξάρθρωσης, όρια κόκκων και άλλα χαρακτηριστικά.



Εικόνα 3.2 Η διάταξη TEM CM20 της Philips [15].

Στην TEM μία παράλληλη δέσμη ηλεκτρονίων διέρχεται μέσα από ένα λεπτό δείγμα πάχους περίπου 100nm. Το σχηματιζόμενο είδωλο μεγεθύνεται και προβάλλεται σε μία φθορίζουσα οθόνη. Το δείγμα θα πρέπει να είναι αρκετά λεπτό ώστε τα ηλεκτρόνια να διέλθουν από μέσα του. Τα περισσότερα ηλεκτρόνια σκεδάζονται ελαστικά ή δεν σκεδάζονται καθόλου σε αντίθεση με την SEM όπου τα ηλεκτρόνια σταματούν μέσα στο δείγμα. Από τις λεπτομέρειες της σκέδασης των ηλεκτρονίων μπορούμε να πάρουμε πληροφορίες για την κρυσταλλική δομή του δείγματος.



Σχήμα 3.4 Φωτογραφία μονοστρωματικού γραφενίου με τη μέθοδο TEM [2].

3.6 ΕΙΔΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

Η μικροσκοπία σάρωσης σήραγγας (Scanning tunneling microscopy, STM) μπορεί να παρέχει πληροφορίες σχετικά με τη μορφολογία και τις ηλεκτρονικές ιδιότητες του γραφενίου σε τρεις διαστάσεις. Για άλλη μια φορά δομικά χαρακτηριστικά όπως τα ελαττώματα, οι πτυχές, η περιοδικότητα κ.τ.λ. μπορούν να εκτιμηθούν

πλήρως και μπορεί να είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για υλικά σε υποστρώματα, δεδομένου ότι το STM μπορεί να παρέχει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με την επίδραση της διεπαφής μεταξύ του υποστρώματος και του γραφενίου. Η μέθοδος STM βασίζεται στο κβαντικό φαινόμενο σήραγγας.

Η μικροσκοπία ατομικής δύναμης (Atomic force microscopy, AFM) είναι μια από τις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες τεχνικές για τον χαρακτηρισμό του αριθμού των στρωμάτων, δεδομένου ότι η πρωτοποριακή εργασία του Novoselov και των συνεργατών του καθόρισε ότι το μονοστρωματικό γραφένιο έχει πάχος 0,4 nm.

Η επιφάνεια των δειγμάτων μπορεί να μελετηθεί με τη μέθοδο Brunauer-Emmett-Teller (BET).

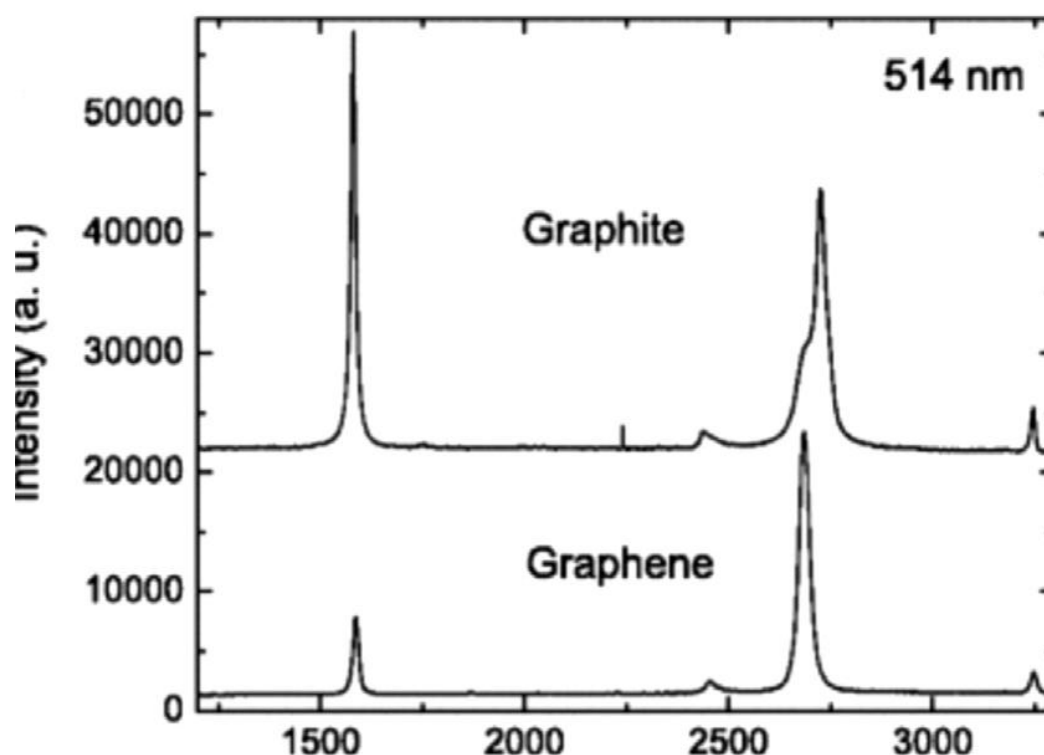
Η φασματοσκοπία UV-Vis είναι επίσης χρήσιμη για τη χημική ανάλυση της διασποράς του γραφενίου σε διαφορετικούς διαλύτες, καθώς επιτρέπει την παρακολούθηση της διαδικασίας της αντίδρασης με τη χρήση του νόμου του Beer και τη γραμμική σχέση που ισχύει μεταξύ του συντελεστή απορρόφησης και της συγκέντρωσης του διαλύματος. Ο νόμος του Beer δίνει την εξασθένηση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με το πάχος του δείγματος και παράμετρο το συντελεστή απορρόφησης του δείγματος.

Επιπλέον, η περίθλαση των ακτίνων X (X-ray diffraction, XRD) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αξιολόγηση της απολέπισης και της παρεμβολής του γραφίτη και του τελικού σχηματισμού του γραφενίου. Ο τύπος του Scherrer μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για μια σχετική εκτίμηση του αριθμού των στρωμάτων από ένα περιθλασίγραμμα ακτίνων X.

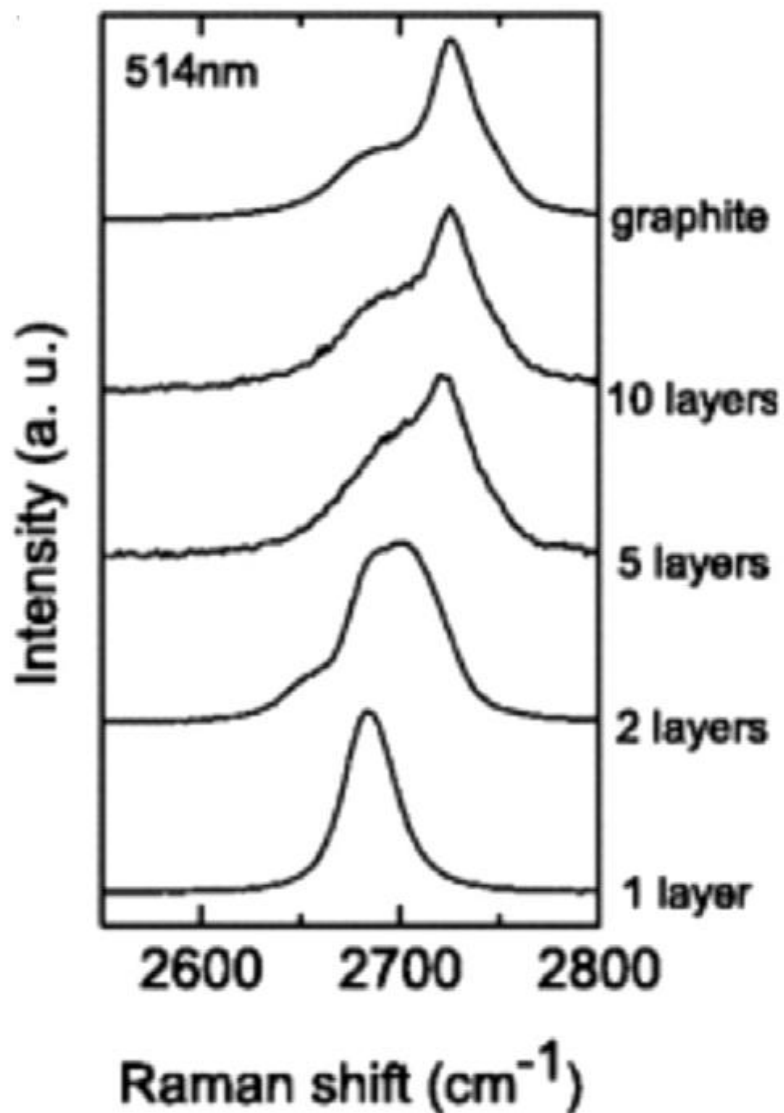
Η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) εφαρμόζεται συνήθως για τον χαρακτηρισμό της επιφανειακής χημικής δομής του γραφενίου, ειδικά για τα δείγματα που έχουν τροποποιηθεί χημικώς, δίνοντας την ενέργεια δεσμού των δεσμών μεταξύ άνθρακα-άνθρακα και άνθρακα-οξυγόνου στο υλικό.

3.7 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ RAMAN

Η φασματοσκοπία Raman είναι μία από τις σημαντικότερες μεθόδους που χρησιμοποιούνται στη μελέτη του γραφενίου και των παραγώγων του. Είναι μία μέθοδος που εκμεταλλεύεται τη μη-ελαστική σκέδαση του φωτός. Σύμφωνα με το φαινόμενο Raman, το οποίο παρατηρήθηκε, για πρώτη φορά το 1928, από τους C. V. Raman και K. S. Krishnan, όταν κάποιο υλικό (αέριο, υγρό ή στερεό, άμορφο ή κρυσταλλικό) ακτινοβολείται με μονοχρωματική ακτινοβολία (συνήθως, από την περιοχή του ορατού φάσματος), τότε η διάχυτη ακτινοβολία που σκεδάζεται σε διάφορες κατευθύνσεις περιέχει νέες φασματικές περιοχές, δηλαδή ηλεκτρομαγνητικά κύματα με συχνότητες διαφορετικές από εκείνη της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Με τον όρο μη-ελαστική σκέδαση εννοούμε ακριβώς την μεταβολή της συχνότητας του φωτός κατά την σκέδαση.



Σχήμα 3.5 Φάσμα Raman του γραφίτη και του μονοστρωματικού γραφενίου με ακτινοβολήση από laser μήκους κύματος $\lambda=514\text{nm}$ [2].



Σχήμα 3.6 Μεταβολή της ζώνης 2D του φάσματος Raman συναρτήσει του αριθμού των στρωμάτων του γραφενίου όταν αυτό ακτινοβολείται από laser μήκους κύματος $\lambda=514\text{nm}$ [2].

Ο ισχυρός συντονισμός της σκέδασης Raman ακόμα και από το μονοστρωματικό γραφένιο είναι χαρακτηριστική ιδιότητα του υλικού, ενώ οι διαφορές στα φάσματα μεταξύ των υλικών με διαφορετικό αριθμό στρώσεων, καθιέρωσε τη φασματοσκοπία Raman ως μία πολύ βολική τεχνική για τον χαρακτηρισμό του υλικού. Έχει αναγνωριστεί ότι η «υπογραφή» του μονοστρωματικού γραφενίου είναι η ένταση της ζώνης

2D που αντιστοιχεί σε κυματάριθμο k περίπου 2700 cm^{-1} (ανάλογα με το μήκος κύματος του λέιζερ διέγερσης) που είναι τουλάχιστον διπλάσια από την ένταση της ζώνης G που αντιστοιχεί σε κυματάριθμο περίπου 1560 cm^{-1} (σχήμα 3.5). Ο κυματάριθμος k καθορίζεται από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας μέσω της σχέσης:

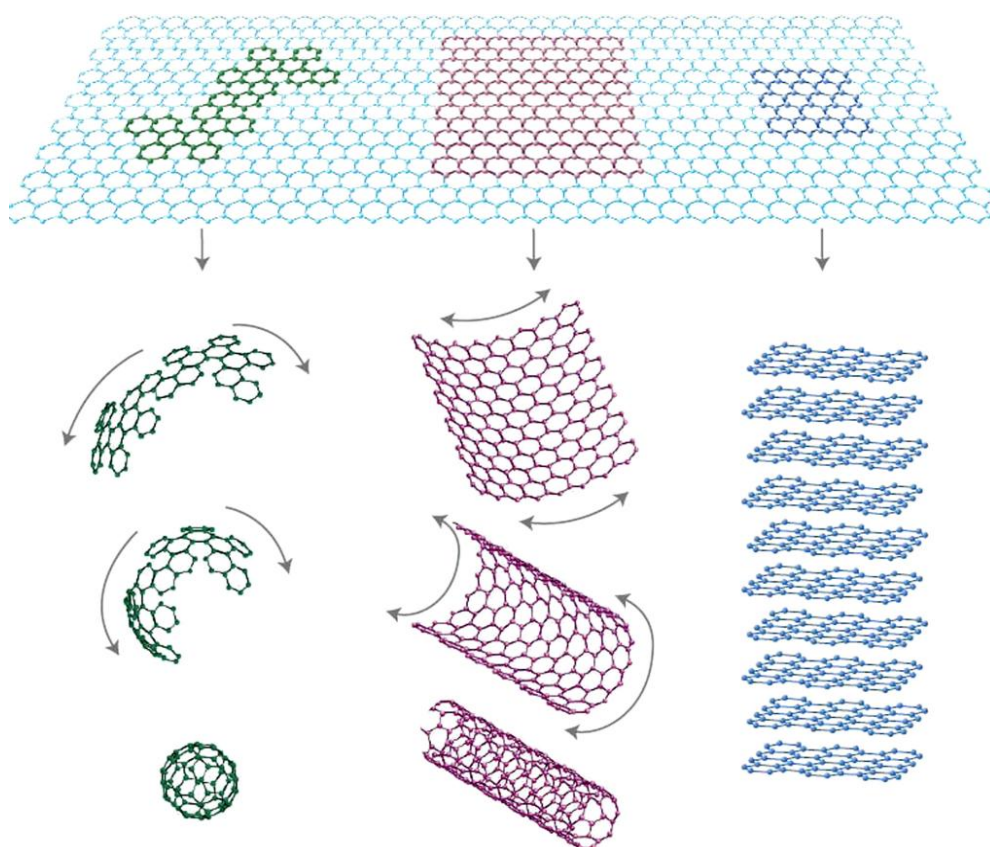
$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

Παρουσιάζει πολύ ενδιαφέρον το γεγονός ότι για το διστρωματικό γραφένιο, η ζώνη 2D μετατοπίζεται σε υψηλότερο κυματάριθμο και η ένταση της ζώνης 2D είναι χαμηλότερη από αυτή της ζώνης G, ενώ με την αύξηση του αριθμού των στρωμάτων η σειρά 2D διευρύνεται σημαντικά και αναπτύσσει έναν «ώμο», ο οποίος είναι χαρακτηριστικός του πολυστρωματικού γραφενίου (γραφίτη). Το φαινόμενο αυτό φαίνεται στο σχήμα 3.6. Επιπλέον, η τάξη της στοίβαξης Bernal του γραφίτη στο πολυστρωματικό γραφένιο, η οποία είναι σημαντική για τη συνολική απόδοση του υλικού, μπορεί να αξιολογηθεί με τη φασματοσκοπία Raman.

4. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

4.1 ΓΕΝΙΚΑ

Κάθε λίγα χρόνια εμφανίζεται στο προσκήνιο και ένα νέο υλικό με ξεχωριστές ιδιότητες. Πρόσφατα παραδείγματα είναι οι υπεραγωγοί υψηλών θερμοκρασιών και οι νανοσωλήνες άνθρακα. Το γραφένιο που ανακαλύφθηκε τα τελευταία χρόνια παρουσιάζει πολλές ασυνήθιστες ιδιότητες όπως ημιακέραιο κβαντικό φαινόμενο Hall και βαλλιστική μεταφορά ηλεκτρονίων. Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιαστούν οι μηχανικές, θερμικές και ηλεκτρικές ιδιότητες του γραφενίου.



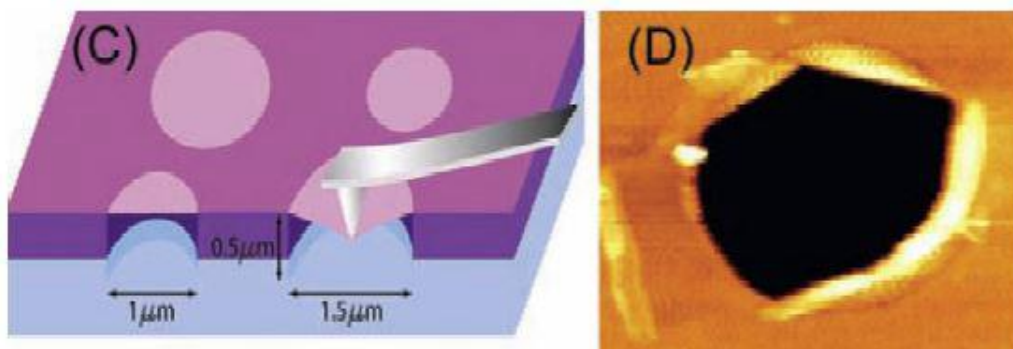
Σχήμα 4.1 Γραφένιο (πάνω) και σχετικές δομές (κάτω). Φουλερένιο (αριστερά), νανοσωλήνες άνθρακα (μέσον) και γραφίτης (δεξιά) [3].

4.2 ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Οι μηχανικές ιδιότητες οποιουδήποτε κρυσταλλικού υλικού επηρεάζονται από το παρθένο πλέγμα και τις κρυσταλλικές ατέλειες, τις εξάρσεις (dislocations) και όρια κόκκων (grain boundaries). Για παράδειγμα, μπορούμε να αναφέρουμε ότι οι ελαστικές ιδιότητες των υλικών επηρεάζονται από τις αλληλεπιδράσεις των ατόμων και τη γεωμετρία του πλέγματος, ενώ η αντοχή και η τάση πλαστικής παραμόρφωσης (plastic flow stress), καθώς και άλλες ιδιότητες των υλικών επηρεάζονται από τα χαρακτηριστικά των ατελειών. Πράγματι, οι ατέλειες του υλικού μειώνουν σημαντικά την αντοχή του σε σύγκριση με το ιδανικό υλικό. Εν πάση περιπτώσει, δεν είμαστε πάντα σε θέση να εμποδίσουμε την ύπαρξη ατελειών και των επιδράσεών τους στα υλικά.

Ωστόσο, υπάρχει μια εξαίρεση. τα νανο-υλικά μπορούν να προκύψουν αρχικά χωρίς ατέλειες, και αυτός είναι ο κύριος λόγος υπεροχής της αντοχής αυτών των υλικών. Το γραφένιο ως νανο-υλικό έχει αυτό το πλεονέκτημα.

Ο Lee και οι συνεργάτες του πραγματοποίησαν την πρωτοποριακή εμπειρική ανάλυση των ελαστικών ιδιοτήτων και της μηχανικής αντοχής παρθένου γραφένιου [16]. Μια μεμβράνη γραφένιου τοποθετημένη πάνω σε ένα υλικό υπόστρωμα που διαθέτει κάποιες κοιλότητες στην επιφάνεια μελετήθηκε με τη βοήθεια μικροσκοπίου ατομικής δύναμης (σχήμα 4.1), και ανακαλύφθηκε ότι το γραφένιο παρουσιάζει και μη γραμμική ελαστική συμπεριφορά και ψαθυρή αστοχία.



Σχήμα 4.1 Μηχανική δοκιμή μεμβράνης γραφενίου (αριστερά) και εικόνα από μικροσκόπιο ατομικής δύναμης της μεμβράνης μετά την αστοχία (δεξιά) [16].

Έτσι, για μη γραμμική ελαστική συμπεριφορά, μπορούμε να γράψουμε:

$$\sigma = E\varepsilon + D\varepsilon^2$$

όπου σ είναι η εφαρμοζόμενη τάση, E είναι το μέτρο ελαστικότητας, ε είναι η ελαστική παραμόρφωση και D είναι η ελαστική ακαμψία τρίτης τάξης.

Στο πείραμα αυτό μετρήθηκαν οι μηχανικές ιδιότητες του γραφενίου και προέκυψαν τα εξής αποτελέσματα:

$$E = 1,0 \text{ TPa και } D = -2,0 \text{ TPa.}$$

Η τιμή του μέτρου ελαστικότητας που βρήκαν είναι πολύ κοντά στο μέτρο ελαστικότητας των νανოსωλήνων. Διαπίστωσαν επίσης ότι η ψαθυρή αστοχία συμβαίνει σε μία τάση $\sigma = 130 \text{ GPa}$, η οποία είναι μία πολύ μεγάλη τιμή. Οι προσομοιώσεις σε υπολογιστή [4] έδωσαν τις τιμές $E = 1,05 \text{ TPa}$ και $\sigma = 110 \text{ GPa}$ για το μέτρο ελαστικότητας και την ψαθυρή αντοχή, οι οποίες είναι συμβατές με τα συμπεράσματα του Lee και των συναδέλφων του.

Όλες αυτές οι έρευνες αποδεικνύουν ότι το γραφένιο μπορεί να είναι πολύ χρήσιμο για δομικές εφαρμογές και για τις περιπτώσεις που απαιτείται υψηλή αντοχή. Επιπλέον, το γραφένιο είναι εύκαμπτο και μπορεί να λυγίσει εύκολα, γεγονός που το καθιστά ακόμη πιο επιθυμητό και ελκυστικό για πολλές εφαρμογές.

Η διάδοση της ρωγμής σε μονοστρωματικό γραφένιο έχει μελετηθεί εμπειρικά και αναλυτικά (με προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής) με την εξέταση των κρυσταλλογραφικών χαρακτηριστικών. Θεωρείται πλέον σίγουρο ότι οι πηγές των ρωγμών σε μεμβράνες μονοστρωματικού γραφενίου είναι αναπόφευκτες. Πρόκειται για μηχανικά εφαρμοζόμενες τάσεις που ασκούνται κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας του. Οι ρωγμές ή τα δάκρυα διαδίδονται κατά μήκος των

πλευρών του εξαγωνικού κρυσταλλικού πλέγματος, καλύπτουν μια περιστασιακή κατεύθυνση και αλλάζουν μέχρι και 30° στις κορυφές του εξαγώνου.

Όπως όλα τα υλικά, το γραφένιο παρουσιάζει και αυτό ατέλειες. Οι ατέλειες που μπορεί να έχει το γραφένιο είναι: οι κενές θέσεις, τα ελαττώματα Stone Wales, οι εξαρθρώσεις και τα όρια κόκκων. Μεταξύ αυτών των ατελειών, οι εξαρθρώσεις και τα όρια κόκκων είναι πολύ κοινές και διαδραματίζουν εξέχοντα ρόλο στις μηχανικές ιδιότητες του γραφενίου. Για παράδειγμα, οι εξαρθρώσεις μπορούν να προκαλέσουν πλαστική ροή στο γραφένιο, ενώ τα όρια κόκκων μειώνουν τα χαρακτηριστικά αντοχής του. Οι εξαρθρώσεις μπορούν επίσης να καταστρέψουν τη μεταφορική συμμετρία του γραφενίου.

Τα σχετικά πειράματα έχουν αποδείξει ότι το πολυκρυσταλλικό γραφένιο κάτω από συγκεντρωμένο φορτίο έχει αρκετά χαμηλότερη αντοχή σε σχέση με όταν παράγεται ως ένας κρύσταλλος. Επίσης, έχει διαπιστωθεί ότι τα όρια κόκκων μειώνουν αποτελεσματικά την τάση θραύσης του γραφενίου. Ακόμη, τα κενά μπορούν να αποδυναμώσουν σημαντικά τις μεμβράνες γραφενίου.

Μονοστρωματικό γραφένιο χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή ελατηρίων που μπορούσαν να τεντωθούν μέχρι και κατά 240% του αρχικού τους μήκους ή να στραφούν χρησιμοποιώντας μαγνητικό πεδίο χωρίς να σπάσουν. Αυτή η ιδέα θα μπορούσε να επεκταθεί στο μέλλον, προκειμένου να κατασκευαστούν υψηλής απόδοσης μηχανικά μετα-υλικά με βάση το γραφένιο με πολύ μικρές διαστάσεις.

4.3 ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Η κατεύθυνση της ροής θερμότητας σε ένα δισδιάστατο γραφένιο μπορεί να χωριστεί σε επίπεδη και εκτός επιπέδου ροή. Η επίπεδη ροή θερμότητας είναι μεγαλύτερη από αυτήν εκτός του επιπέδου. Η πρώτη οφείλεται στους ομοιοπολικούς δεσμούς sp^2 μεταξύ ατόμων άνθρακα, ενώ η τελευταία οφείλεται στις σχετικά όχι πολύ ισχυρές δυνάμεις van der Waals

Τα τρανζίστορ και οι διασυνδετές (interconnectors) γραφενίου εκμεταλλεύονται τη ροή θερμότητα εντός του επιπέδου. Αν και η

θερμική σύζευξη με το υλικό του υποστρώματος είναι προβληματική, είναι ένας σημαντικός λόγος για τις απώλειες θερμότητας. Μπορούμε να ρυθμίσουμε τη ροή θερμότητας μέσω σκέδασης φωνονίων, ακμών ή διεπαφών. Τελικά, οι ασυνήθιστες θερμικές ιδιότητες του γραφενίου οφείλονται στη 2D φύση του και προσφέρουν το υπόβαθρο για νέες ανακαλύψεις στη φυσική της ροής της θερμότητας ενώ ενδέχεται να οδηγήσουν σε νέες εφαρμογές θερμικής διαχείρισης.

Κατά την εξέταση των θερμικών ιδιοτήτων οπωσδήποτε πρέπει να αναφερθούμε στην ειδική θερμότητα του υλικού. Αυτή είναι μια ποσότητα που καθορίζει δύο πράγματα: πρώτον, τη θερμική ενέργεια που το σώμα είναι ικανό να αποθηκεύσει και, δεύτερον, το ρυθμό ψύξης και θέρμανσης που παρουσιάζει ένα σώμα.

Το τελευταίο μπορεί να μελετηθεί ποσοτικά μέσω της θερμικής χρονικής σταθεράς:

$$\tau \approx RCV$$

όπου τ είναι η θερμική χρονική σταθερά

R είναι η θερμική αντίσταση για τη διασπορά θερμότητας (το αντίστροφο της αγωγιμότητας, $R = 1 / G$)

C είναι η ειδική θερμότητα

και V είναι ο όγκος του σώματος.

Οι θερμικές σταθερές χρόνου μπορούν να πάρουν τιμές από 0,1 ns για ένα στρώμα γραφενίου ή ένα ναοσωλήνα άνθρακα και 10 ns για τρανζίστορ ναοκλίμακας έως 1 ps για την αποκατάσταση (relaxation) των επιμέρους φωνονίων (των τρόπων ταλάντωσης του πλέγματος).

Στην ειδική θερμότητα του γραφενίου συνεισφέρουν τα φωνόνια και τα ελεύθερα ηλεκτρόνια. Συνεπώς μπορούμε να γράψουμε την ειδική θερμότητα σαν άθροισμα δύο όρων:

$$C = C_p + C_e$$

Γνωρίζουμε ότι η συνεισφορά των φωνονίων κυριαρχεί. Η ειδική θερμότητα λόγω φωνονίων γίνεται σταθερή σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες κοντά στη θερμοκρασία Debye ($\Theta_D \approx 2100$ K). Σε τόσο υψηλές θερμοκρασίες έχουμε:

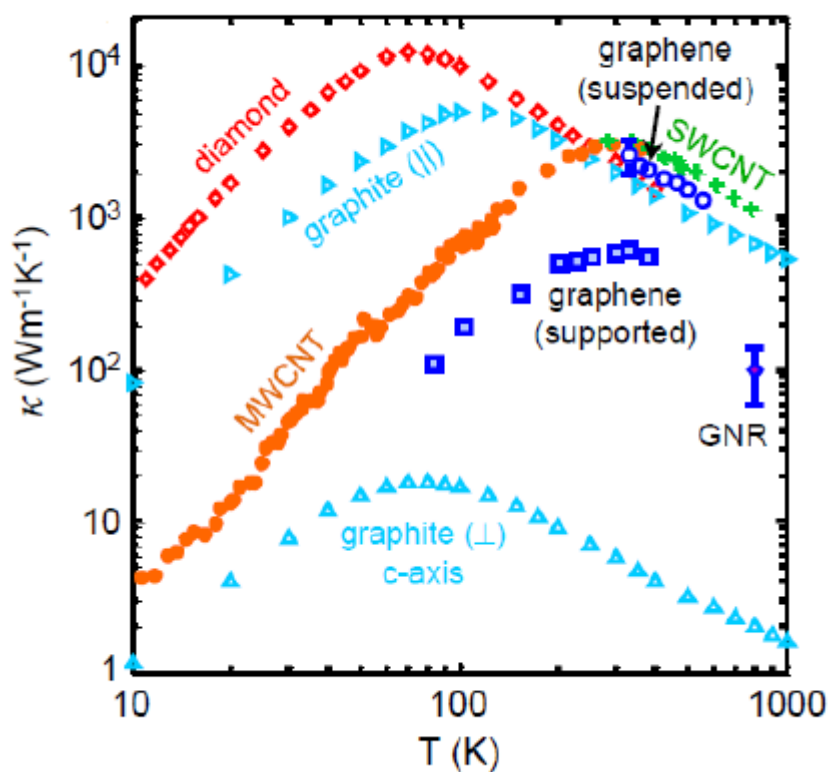
$$C_p = 3N_A k_B \approx 25 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1} \approx 2,1 \text{ J g}^{-1} \text{K}^{-1}$$

όπου N_A είναι ο αριθμός του Avogadro και k_B είναι η σταθερά Boltzmann.

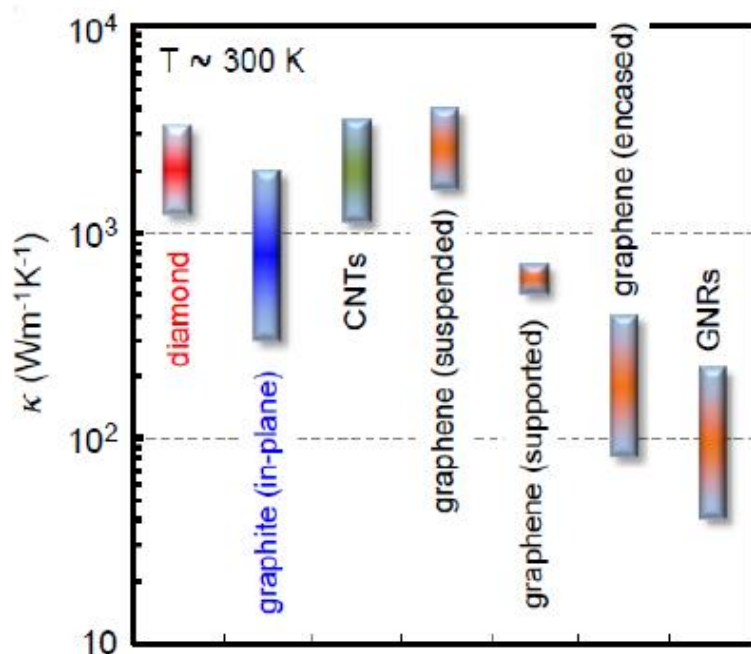
Η τιμή αυτή είναι γνωστή και ως όριο Dulong-Petit, Αυτή η ιδιότητα εξηγείται αποκλειστικά με την κλασική θεώρηση όπου είναι παρόντες έξι ατομικοί βαθμοί ελευθερίας για την κίνηση (3 για τη μεταφορική και 3 για την περιστροφική κίνηση) και ο καθένας έχει ενέργεια $1/2 k_B T$.

Κατά τη μελέτη της μεταφοράς θερμότητας, υποτίθεται ότι το πάχος του μονοστρωματικού γραφενίου είναι περίπου όσο και η απόσταση μεταξύ των στρώσεων γραφίτη ($h \approx 3,35 \text{ \AA}$). Το γραφένιο έχει μία από τις υψηλότερες θερμικές αγωγιμότητα σε θερμοκρασία δωματίου, περίπου $2000-4000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Οι κρυσταλλικές διαταραχές εισάγουν περισσότερη σκέδαση φωνονίων, και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση της θερμικής αγωγιμότητας σε τιμές χαμηλότερες από το προηγούμενο διάστημα. Στα σχήματα 4.2 και 4.3 παρουσιάζονται πειραματικά δεδομένα για τη θερμική αγωγιμότητα του γραφενίου συγκριτικά τη θερμική αγωγιμότητα άλλων σχετικών υλικών.

Η ροή θερμότητας περιορίζεται έντονα από την σχετικά αδύναμη αλληλεπίδραση van der Waals και στις δύο κατευθύνσεις: παράλληλα και κάθετα στο φύλλο γραφενίου. Στην κάθετη διεύθυνση η αλληλεπίδραση van der Waals είναι μεταξύ του γραφενίου και του υποστρώματος, όπως το SiO_2 . Όπως μπορούμε να δούμε στο σχήμα 4.2, η θερμική αγωγιμότητα κατά μήκος του άξονα c του πυρολυτικού γραφίτη είναι μόλις $\sim 6 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ σε θερμοκρασία δωματίου.



Σχήμα 4.2 Εξάρτηση της θερμικής αγωγιμότητας του γραφενίου από τη θερμοκρασία και σύγκριση με άλλα υλικά [4].



Σχήμα 4.3 Πειραματικά δεδομένα για τη θερμική αγωγιμότητα του γραφενίου σε θερμοκρασία δωματίου και σύγκριση με άλλα υλικά [4].

Η κατάλληλη ποσότητα για τη μέτρηση της ροής θερμότητας κατά μήκος αυτών των διεπαφών είναι η θερμική αγωγιμότητα ανά μονάδα επιφάνειας:

$$G'' = Q'' / \Delta T$$

$$G'' \approx 50 \text{ MW m}^{-2} \text{ K}^{-1} \text{ σε θερμοκρασία δωματίου}$$

Η τιμή αυτή είναι περίπου ισοδύναμη με τη θερμική αντίσταση ενός στρώματος SiO_2 με πάχος περίπου 25nm και θα μπορούσε να βάλει περιορισμούς στις διάφορες διατάξεις και συσκευές γραφενίου. Όταν έχουμε λίγα στρώματα γραφένιο (από 1 έως 10 στρώματα), μπορούμε να διαπιστώσουμε ότι η αντίσταση μεταξύ των επιπέδων, $1 / G''$, παραμένει σχεδόν σταθερή και αρκετά μικρότερη από την αντίσταση μεταξύ του γραφενίου και του περιβάλλοντος του. Πράγματι, η θερμική αγωγιμότητα μεταξύ στρωμάτων γραφίτη είναι $\sim 24 \text{ GW m}^{-2} \text{ K}^{-1}$.

Πρέπει να σημειωθεί ότι τα διάφορα επιφανειακά φαινόμενα είναι σε θέση να μειώσουν τη θερμική αγωγιμότητα του γραφενίου εξαιτίας της ευαισθησίας της διάδοσης φωνονίων στις διαταραχές της επιφάνειας ή των άκρων, και ως αποτέλεσμα αυτού, η θερμική αγωγιμότητα εντός του επιπέδου του ελεύθερα αιωρούμενου γραφενίου είναι δραστικά χαμηλότερη από μία νανοταινία γραφενίου ή από γραφένιο που έρχεται σε επαφή με ένα υπόστρωμα.

Έχει παρατηρηθεί ότι η θερμική αγωγιμότητα του γραφενίου στο επίπεδο μπορεί να φτάσει σε ένα σημαντικό κλάσμα του θεωρητικού βαλλιστικού ορίου σε δείγματα με διαστάσεις κάτω από μικρόμετρο, λόγω της μεγάλης ελεύθερης διαδρομής λ (απόσταση μεταξύ συγκρούσεων) των φωνονίων, η οποία παίρνει τις τιμές από $\lambda \approx 100$ έως 600 nm σε υποστηριζόμενα και αιωρούμενα δείγματα, αντίστοιχα.

Ωστόσο, οι θερμικές ιδιότητες του γραφενίου μπορούν να ρυθμίζονται εύκολα, κάτι που είναι ιδιαίτερα χρήσιμο σε εφαρμογές. Όταν ρυθμίζουμε τη θερμική αγωγιμότητα σε εξαιρετικά υψηλές τιμές είναι κατάλληλο σε εφαρμογές απαγωγής θερμότητας όταν ρυθμίζουμε τη θερμική αγωγιμότητα σε εξαιρετικά χαμηλές τιμές είναι χρήσιμο για θερμοηλεκτρικές εφαρμογές.

4.4 ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

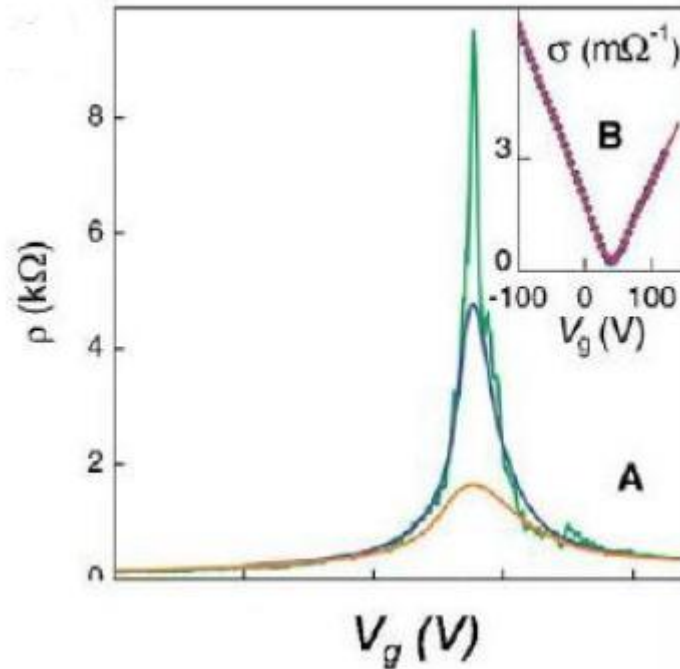
Οι ηλεκτρονικές ιδιότητες του γραφενίου είναι από τις πιο αξιοσημείωτες περιπτώσεις στην πειραματική έρευνα. Ο ελεγχόμενος συνεχής μετασχηματισμός φορέων φορτίου από οπές σε ηλεκτρόνια ήταν ένα από τα πιο αξιοσημείωτα χαρακτηριστικά των πρωτοποριακών ερευνών.

Το γραφένιο μπορεί να θεωρηθεί ως ένας ημιαγωγός μηδενικού ενεργειακού χάσματος ή ως ένα ημι-μέταλλο. Με τον όρο ενεργειακό χάσμα εννοούμε την ενέργεια που πρέπει να προσλάβει ένα ηλεκτρόνιο σθένους ενός ημιαγωγού (δηλαδή ένα ηλεκτρόνιο που βρίσκεται στην εξωτερική στοιβάδα του ατόμου) ώστε να γίνει ελεύθερο και να μπορεί να κινείται σε όλη την έκταση του υλικού συνεισφέροντας στην αγωγιμότητά του. Στα μέταλλα όλα τα ηλεκτρόνια σθένους είναι και ηλεκτρόνια αγωγιμότητας. Στους μονωτές το ενεργειακό χάσμα παίρνει μεγάλες τιμές σε σχέση με τους ημιαγωγούς οπότε τα ηλεκτρόνια σθένους που μεταβαίνουν στη ζώνη αγωγιμότητας είναι ελάχιστα. Επίσης πρέπει να αναφερθεί ότι βασικό χαρακτηριστικό των ημιαγωγών είναι ότι στην ηλεκτρική τους αγωγιμότητα συνεισφέρουν και οι οπές δηλαδή οι κενές θέσεις που αφήνουν πίσω τους τα ηλεκτρόνια σθένους όταν μεταπηδούν στη ζώνη αγωγιμότητας. Έτσι, στους ημιαγωγούς λέμε ότι οι φορείς της ηλεκτρικής αγωγιμότητας είναι τα ηλεκτρόνια και οι οπές.

Η διαφορά του γραφενίου από τα άλλα υλικά εντοπίζεται στο γεγονός ότι παρουσιάζει ένα αμφιπολικό φαινόμενο ηλεκτρικού πεδίου, σύμφωνα με το οποίο οι φορείς της αγωγιμότητας μπορεί να είναι είτε τα ηλεκτρόνια είτε οι οπές, ακόμη και σε συγκεντρώσεις φορέων της τάξης των 10^{13} cm^{-2} . Στο γραφένιο οι ευκινησίες των ηλεκτρονίων και των οπών είναι περίπου ίσες και εμφανίζουν υψηλές τιμές ξεπερνώντας τις $15.000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Η ευκινησία ενός φορέα ορίζεται ως το πηλίκο της ταχύτητας την οποία αποκτά υπό την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου προς το πεδίο αυτό. Στα περισσότερα υλικά τα ηλεκτρόνια έχουν μεγαλύτερη ευκινησία από τις οπές.

Στο γραφένιο οι ευκινησίες των ηλεκτρονίων και των οπών εξαρτώνται λίγο από τη θερμοκρασία και οι τιμές τους μειώνονται όταν υπάρχουν ατέλειες και προσμίξεις. Η ελαχιστοποίηση των ατελειών και των προσμίξεων μπορεί να οδηγήσει και σε ευκινησίες της τάξης των

100.000 cm²/Vs. Οι πολύ υψηλές τιμές ευκινησίας ακόμη και σε μεγάλες συγκεντρώσεις φορέων συνεπάγεται βαλλιστική μεταφορά ηλεκτρονίων.

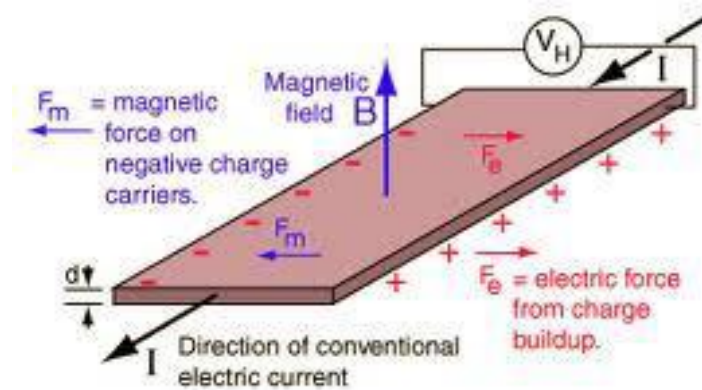


Σχήμα 4.4 Η ειδική αγωγιμότητα ενός στρώματος γραφενίου συναρτήσει της τάσης [4].

Ένα παράδειγμα της εξάρτησης της ειδικής αντίστασης του μονοστρωματικού γραφενίου από την τάση πύλης (ή πύλη (gate) είναι μια περιοχή στην κορυφή του τρανζίστορ της οποίας η ηλεκτρική κατάσταση καθορίζει αν το τρανζίστορ είναι ενεργοποιημένο ή απενεργοποιημένο) φαίνεται στο Σχήμα 4.4. Αυτή η εξάρτηση είναι πολύ πιο αδύναμη σε πολλαπλά επίπεδα γραφενίου, επειδή το ηλεκτρικό πεδίο θωρακίζεται από τα άλλα στρώματα.

Η υψηλή ευκινησία των ηλεκτρονίων του γραφενίου επιτρέπει την ανάπτυξη του κβαντικού φαινομένου Hall. Καταρχάς, το κλασικό φαινόμενο Hall εμφανίζεται αγωγούς και ημιαγωγούς όταν διαρρέονται από ηλεκτρικό ρεύμα και βρίσκονται μέσα σε μαγνητικό πεδίο εντάσεως B . Το μαγνητικό πεδίο ασκεί δύναμη Lorentz στους φορείς του φορτίου με αποτέλεσμα αυτοί να κινούνται σε αντίθετες κατευθύνσεις αλλά σε διεύθυνση κάθετη με την αρχική διεύθυνση του ηλεκτρικού ρεύματος. Έτσι, δημιουργείται μία τάση και ένα ηλεκτρικό πεδίο κάθετο στη

διεύθυνση του ρεύματος και του μαγνητικού πεδίου όπως φαίνεται στο σχήμα 4.5.



Σχήμα 4.5 Το κλασσικό φαινόμενο Hall [17].

Στο γραφένιο δεν παρατηρείται το κλασσικό φαινόμενο Hall, αλλά το κβαντικό ανάλογό του, το οποίο παρατηρείται και σε θερμοκρασίες δωματίου και σε μεγάλες τιμές έντασης εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου. Σύμφωνα με το κβαντικό φαινόμενο Hall, η αγωγιμότητα είναι

κβαντισμένη και παίρνει τιμές πολλαπλάσιες της τιμής $4 \frac{e^2}{h}$.

Το κβαντικό φαινόμενο Hall μετράται με την ποσότητα:

$$\sigma = 4\nu \frac{e^2}{h}$$

όπου e είναι το στοιχειώδες ηλεκτρικό φορτίο,

h είναι η σταθερά του Planck

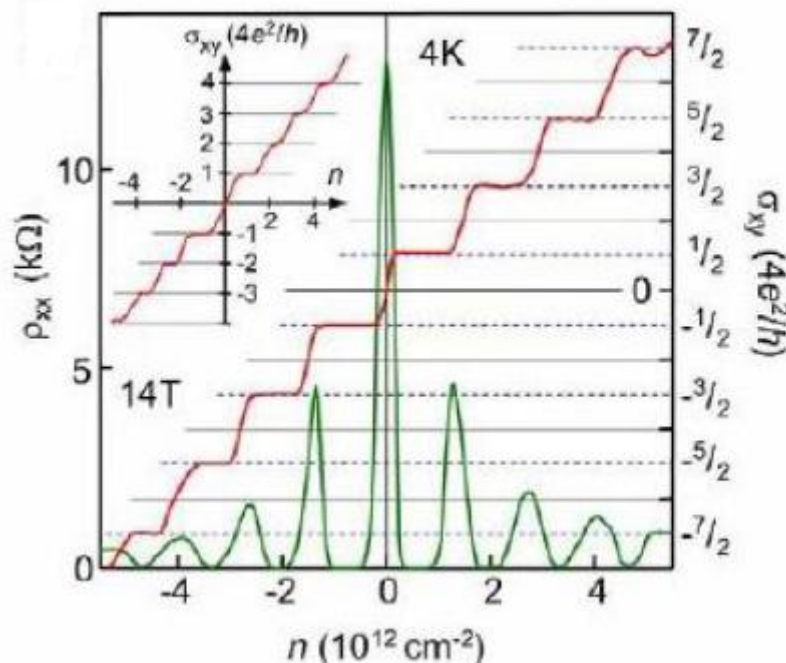
και ν είναι ο παράγοντας πλήρωσης (filling factor). Ο παράγοντας πλήρωσης παίρνει ημιακέραιες ή κλασματικές τιμές.

Αν το ν είναι ημιακέραιος, τότε πρόκειται για ένα "ακέραιο κβαντικό φαινόμενο Hall", και αν το ν είναι ένα κλάσματικό, θα είναι ένα "κλασματικό κβαντικό φαινόμενο Hall." Εδώ, σε θερμοκρασία δωματίου, ο παράγοντας πλήρωσης του γραφενίου είναι $\nu = 1/2$.

Στο μονοστρωματικό γραφένιο, παρατηρείται το κβαντικό φαινόμενο Hall, αλλά η σχέση που δίνει την αγωγιμότητα σ είναι μετατοπισμένη κατά $1/2$, σύμφωνα με την σχέση:

$$\sigma_{xy} = \pm 4 \frac{e^2}{h} \left(N + \frac{1}{2} \right)$$

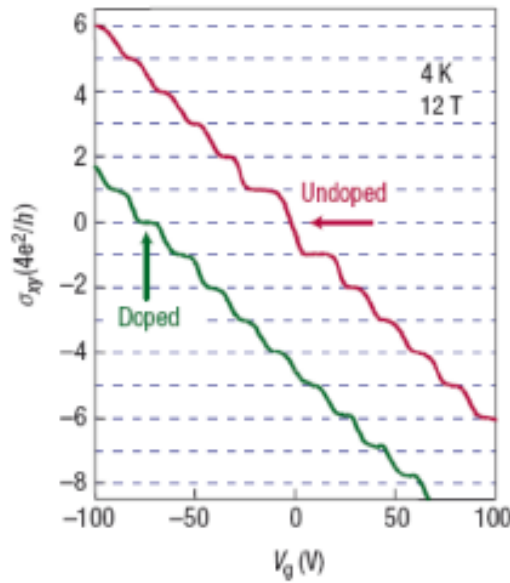
Για το λόγο αυτό, ονομάζεται ημιακέραιο κβαντικό φαινόμενο Hall, χωρίς αυτό να σημαίνει ότι είναι ένα νέο κλασματικό κβαντικό φαινόμενο Hall. Στην παραπάνω σχέση, το «+» αναφέρεται σε ηλεκτρόνια, το «-» σε οπές και N είναι ο λεγόμενος δείκτης του επιπέδου Landau.



Σχήμα 4.6 Το κβαντικό φαινόμενο Hall σε μονοστρωματικό γραφένιο [4].

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.6, σε θερμοκρασία δωματίου, η αγωγιμότητα Hall σ_{xy} παρουσιάζει ξεκάθαρα οροπέδια στα $2e^2/h$ για ηλεκτρόνια και οπές, ενώ η διαμήκης αγωγιμότητα ρ_{xx} πλησιάζει το μηδέν.

Στο διστρωματικό γραφένιο παρατηρείται το ανώμαλο κβαντικό φαινόμενο Hall και η αγωγιμότητα Hall παρουσιάζει τη μορφή του σχήματος 4.7.



Σχήμα 4.7 Το ανώμαλο κβαντικό φαινόμενο Hall στο διστρωματικό γραφένιο [17].

Για εφαρμογές σε αισθητήρες ή τρανζίστορ, θα πρέπει να χρησιμοποιήσουμε την ισχυρή εξάρτηση του γραφενίου από την τάση πύλης. Για να πραγματοποιηθεί αυτό, θα πρέπει να κόψουμε το γραφένιο σε στενές κορδέλες επειδή το γραφένιο δεν έχει ενεργειακό χάσμα, και έτσι η διακύμανση της αντίστασης είναι μικρή. Ωστόσο, το γραφένιο σε στενές κορδέλες, παρουσιάζει ενεργειακό χάσμα που είναι ανάλογο με το πλάτος της κορδέλας λόγω της αύξησης της ορμής των φορέων φορτίου. Στους νανοσωλήνες άνθρακα το ενεργειακό χάσμα είναι ανάλογο της διαμέτρου τους. Το άνοιγμα ενός ενεργειακού χάσματος σε κορδέλες γραφενίου έχει παρατηρηθεί πρόσφατα σε συσκευές από κορδέλες σχετικά μεγάλου πλάτους που διαμορφώθηκαν με λιθογραφία από μεγάλες νιφάδες γραφενίου και σε στενές κορδέλες γραφενίου που συντέθηκαν με χημικές διαδικασίες.

5. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

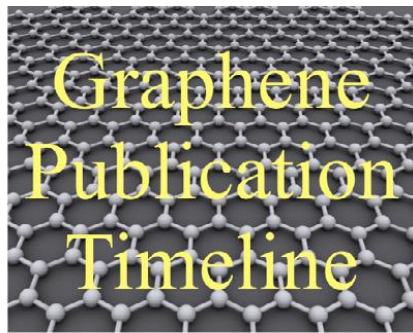
5.1 ΓΕΝΙΚΑ

Από το 2004, ο αριθμός των ακαδημαϊκών δημοσιεύσεων που σχετίζονται με το γραφένιο έχει αυξηθεί σημαντικά. Το σχήμα 5.1 απεικονίζει την ραγδαία αύξηση των επιστημονικών δημοσιεύσεων που σχετίζονται με το γραφένιο. Στο ίδιο σχήμα φαίνονται επίσης και κάποιες ιδιαίτερα σημαντικές εξελίξεις στην ιστορία της επιστημονικής έρευνας του γραφενίου.

Όπως είδαμε σε προηγούμενο κεφάλαιο υπάρχει μια ποικιλία μεθόδων παραγωγής γραφενίου. Κάθε μέθοδος παρουσιάζει κάποια πλεονεκτήματα έναντι των άλλων, ενώ παράλληλα οδηγεί στην παραγωγή διαφορετικών τύπων γραφενίου (μονοστρωματικό, πολυστρωματικό κ.τ.λ.). Κάθε τύπος παρουσιάζει διαφορετικές ιδιότητες και συνεπώς χρησιμοποιείται ή προορίζεται να χρησιμοποιηθεί σε διαφορετικές εφαρμογές.

Στο σχήμα 5.2 απεικονίζονται οι εφαρμογές στις οποίες μπορεί να χρησιμοποιηθεί το γραφένιο συναρτήσει της ειδικής αντίστασης του γραφενίου. Είναι φανερό ότι υπάρχει μια σειρά διαφορετικών τεχνολογιών που θα μπορούσαν ενδεχομένως να δημιουργηθούν με την εκμετάλλευση του μεγάλου φάσματος τιμών της ειδικής αντίστασης.

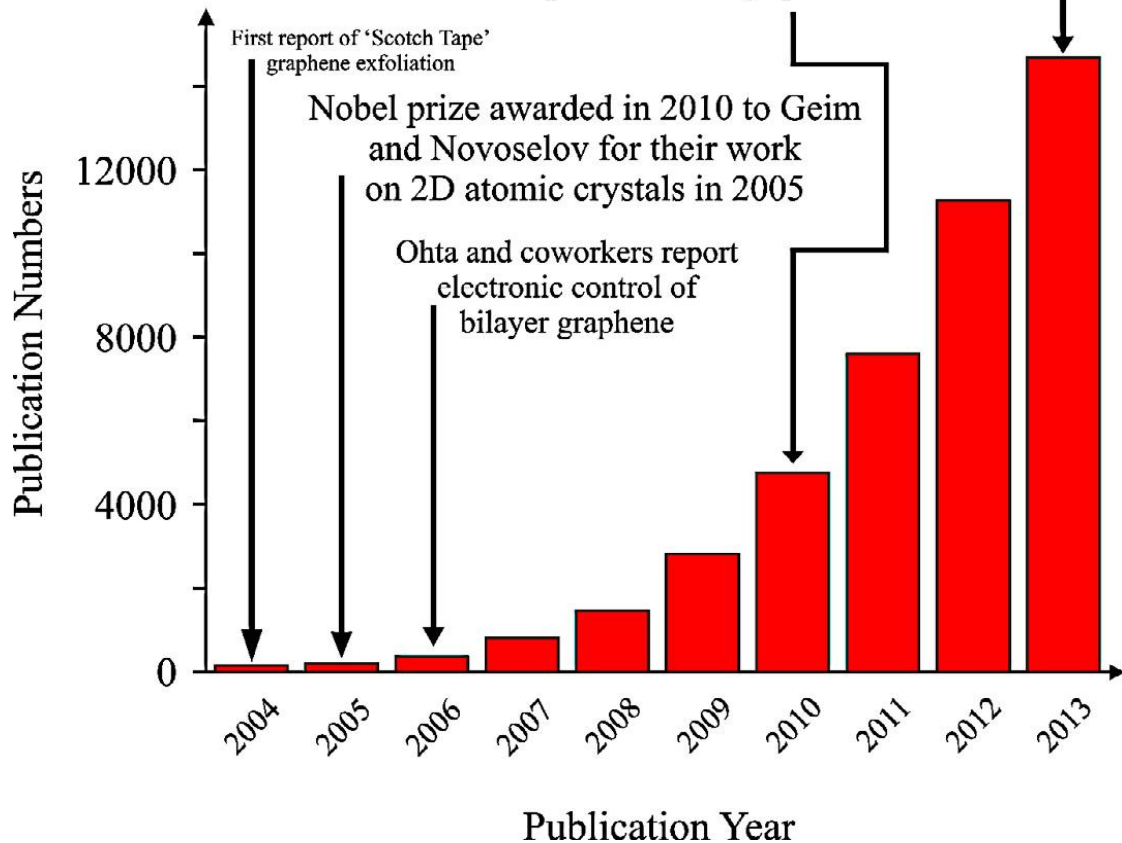
Στη συνέχεια αυτού του κεφαλαίου παρουσιάζονται μερικά από τα πολλά οφέλη του πραγματικού κόσμου που θα προκύψουν από την έρευνα τη σχετική με το γραφένιο.



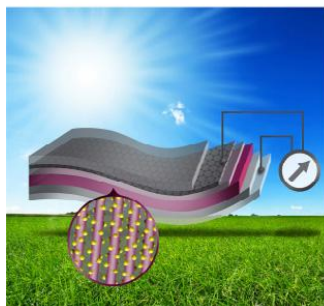
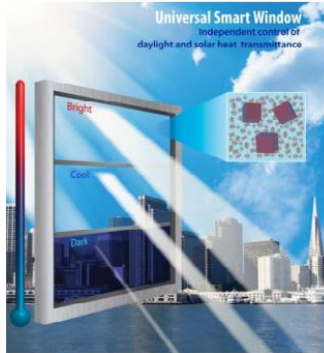
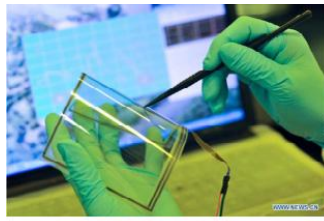
CVD graphene with stitched grain boundaries exhibit 90% of the strength of theoretical pristine graphene

Graphene supercapacitor breaks storage record

Roll-to-roll production of 30 square inches of graphene



Σχήμα 5.1 Η χρονική εξέλιξη των επιστημονικών δημοσιεύσεων που σχετίζονται με το γραφένιο [3].



400 - 500
Touch Screens

300 - 400
Smart Windows

25 - 300
Flexible
OLED/LCD
Displays

1 - 10
Solar Cells

Σχήμα 5.2 Εφαρμογές του γραφενίου ανάλογα με την ειδική αντίσταση του τύπου του γραφενίου που χρησιμοποιείται [3].

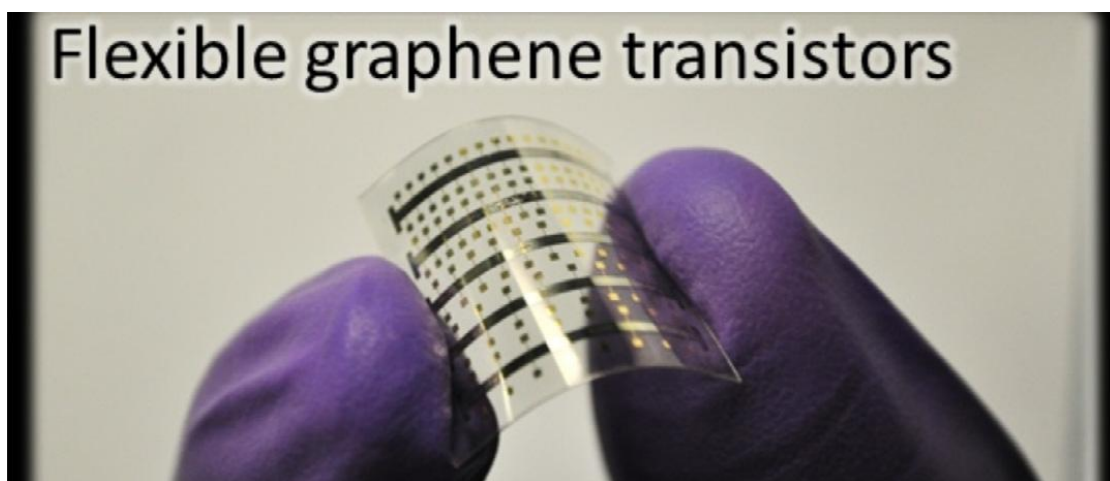
5.2 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΑ ΥΨΗΛΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ

Μία από τις πρώτες πραγματικές εφαρμογές που προτάθηκαν για το γραφένιο σχετίζεται με την ηλεκτρική του αγωγιμότητα που είναι εξαιρετικά υψηλή. Θα πίστευε κανείς ότι μια υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα θα ήταν ιδανική για ηλεκτρονικά υψηλών ταχυτήτων. Αν και αυτό είναι αλήθεια, οι ηλεκτρονικές συσκευές αποτελούνται από ημιαγωγούς οι οποίοι παρουσιάζουν μικρά αλλά σημαντικά ενεργειακά χάσματα μεταξύ ζώνης σθένους και ζώνης αγωγιμότητας. Με άλλα λόγια τα ηλεκτρόνια των εξωτερικών στοιβάδων των ατόμων τους δεν είναι όλα ελεύθερα, όπως στα μέταλλα, και συνεπώς δεν συνεισφέρουν όλα στην αγωγιμότητα. Απαιτείται η προσφορά ενέργειας με κάποιον τρόπο ώστε τα ηλεκτρόνια αυτά να γίνουν ελεύθερα. Έτσι, έχουμε τη δυνατότητα να ρυθμίζουμε την αγωγιμότητα των ημιαγωγών. Το γεγονός αυτό τους κάνει ιδανικούς για τις ηλεκτρονικές συσκευές, αφού δίνεται η δυνατότητα η ηλεκτρονική συσκευή να είναι στην κατάσταση “on” ή στην κατάσταση “off” όταν το επιθυμούμε.

Το γραφένιο, ωστόσο, είναι ένα υλικό με μηδενικό ενεργειακό χάσμα και ως εκ τούτου δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί με τον ίδιο τρόπο που χρησιμοποιείται ένας ημιαγωγός. Αν και οι επιστήμονες έχουν εργαστεί πάρα πολύ για να δημιουργήσουν ένα παράγωγο του γραφενίου που να έχει ενεργειακό χάσμα, οι προσπάθειες αυτές δεν είχαν αποτέλεσμα, τουλάχιστον όσον αφορά τις εφαρμογές. Πάντως, πρόσφατες εργασίες έχουν διασαφηνίσει την αιτία της έλλειψης ενός ενεργειακού χάσματος στο γραφένιο. Οφείλεται στην συστροφή του φύλλου γραφενίου. Στην πραγματικότητα, μια συστροφή της τάξης της 0.1° θεωρείται ότι προκαλεί την κατάρρευση και τελικά το μηδενισμό του ενεργειακού χάσματος μεταξύ των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας.

Ανεξάρτητα από αυτό, έχουν αναπτυχθεί εξαιρετικά λεπτά τρανζίστορ από γραφένιο. Ένα παράδειγμα τέτοιου τρανζίστορ φαίνεται στην εικόνα 5.1. Ένα ιδιαίτερο πρόβλημα που εμφανίζεται κατά την κατασκευή τρανζίστορ με βάση το γραφένιο προέρχεται από τα ελαττώματα που εμφανίζονται στο φύλλο γραφενίου κατά τη διάρκεια της διαδικασίας κατασκευής της διάταξης. Αυτό είναι το συμπέρασμα ενός ερευνητικού προγράμματος που διεξήχθη το 2010 στο οποίο χρησιμοποιήθηκε ένα αυτο-ευθυγραμμιζόμενο νανοσύρμα $\text{Co}_2\text{Si-Al}_2\text{O}_3$

ως πύλη στο τρανζίστορ γραφενίου το οποίο, σύμφωνα πάντα με τους ερευνητές, εμπόδισε την υποβάθμιση της διάταξης και έδειξε ότι μπορεί να λειτουργήσει σε μεγάλο εύρος συχνοτήτων (100-300 GHz).



Εικόνα 5.1 Πολύ λεπτό τρανζίστορ γραφενίου [3].

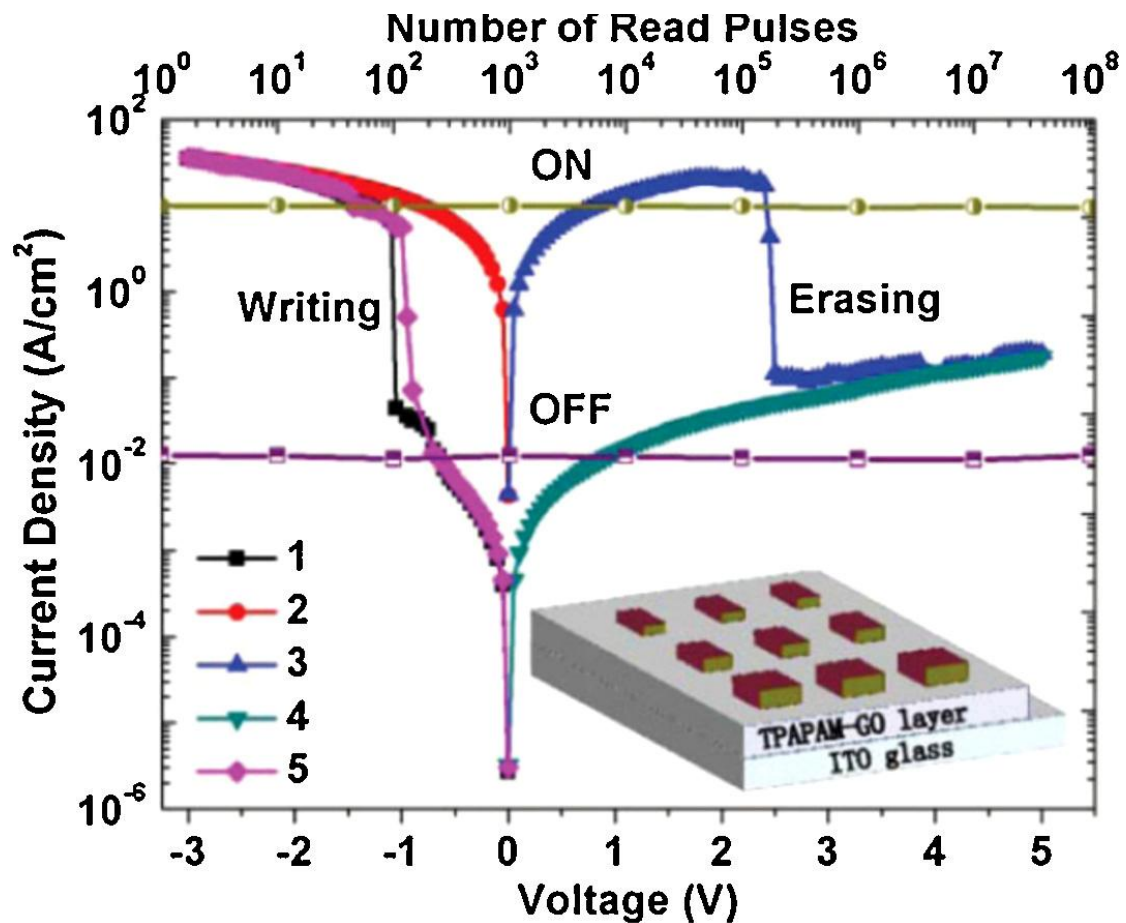
Αυτό καταδεικνύει πόσο γρήγορα προχωράει η έρευνα σχετικά με τις δυνατότητες του γραφενίου και ως εκ τούτου θα ήταν έκπληξη αν τα τρανζίστορ γραφενίου υψηλής ταχύτητας εμφανιστούν στις ηλεκτρονικές συσκευές ευρείας κατανάλωσης μέσα στα επόμενα χρόνια. Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγουν και οι Novoselov et al. στη δημοφιλή κριτική τους [18].

5.3 ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

Η μείωση του μεγέθους των συσκευών αποθήκευσης δεδομένων ή η αύξηση της χωρητικότητας των συσκευών αποθήκευσης δεδομένων, διατηρώντας παράλληλα σταθερό το μέγεθος του τμήματος του hardware είναι μια ερευνητική περιοχή που αν και είναι η λιγότερο μελετημένη στον κόσμο του γραφενίου, έχει δει μερικές εντυπωσιακές ανακαλύψεις.

Ερευνητές που ερευνούν τις ιδιότητες αποθήκευσης των οξειδίων του γραφενίου έχουν δείξει ότι ηλεκτρόδια οξειδίου κασσιτέρου-ινδίου τροποποιημένα με πολυμερή και οξείδιο του γραφενίου επιδεικνύουν τον

κύκλο εγγραφή-ανάγνωση-σβήσιμο-ανάγνωση-επανεγγραφή για μια διάταξη μνήμης (σχήμα 5.3).



Σχήμα 5.3 Τυπικές χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος-τάσης του ηλεκτροδίου του οξειδίου κασσιτέρου-ινδίου τροποποιημένου με πολυμερή και οξείδιο του γραφενίου. Οι καμπύλες 1-5 αναπαριστούν τα στάδια του κύκλου εγγραφή-ανάγνωση-σβήσιμο-ανάγνωση-επανεγγραφή [3].

Στη συνέχεια προέκυψαν πολλά υποσχόμενες διατάξεις με βάση το οξείδιο του γραφενίου οι οποίες παρουσιάζουν χωρητικότητα δεδομένων 0,2 Tbits/cm³. Η τιμή αυτή ισοδυναμεί με περίπου δέκα φορές την δυνατότητα αποθήκευσης των διαθέσιμων 16 GB USB flash drives. Με την συνεχώς αυξανόμενη ανάγκη για αυξημένη αποθήκευση δεδομένων, το γραφένιο θα μπορούσε θεωρητικά να αντικαταστήσει στο μέλλον τις

σημερινές τεχνολογίες στερεάς κατάστασης εάν η έρευνα επικεντρωθεί στη βελτίωση της χωρητικότητας αποθήκευσης.

Η μείωση του μεγέθους των συσκευών δεν είναι τόσο μεγάλο θέμα, λαμβάνοντας υπόψη ότι τα USB flash drives είναι ήδη μικρά. Ωστόσο δεν φαίνεται να είναι πολύ μακριά η αποθήκευση ενός terabyte σε συσκευή μεγέθους ενός USB flash drive διατηρώντας το κόστος της συσκευής στο ελάχιστο.

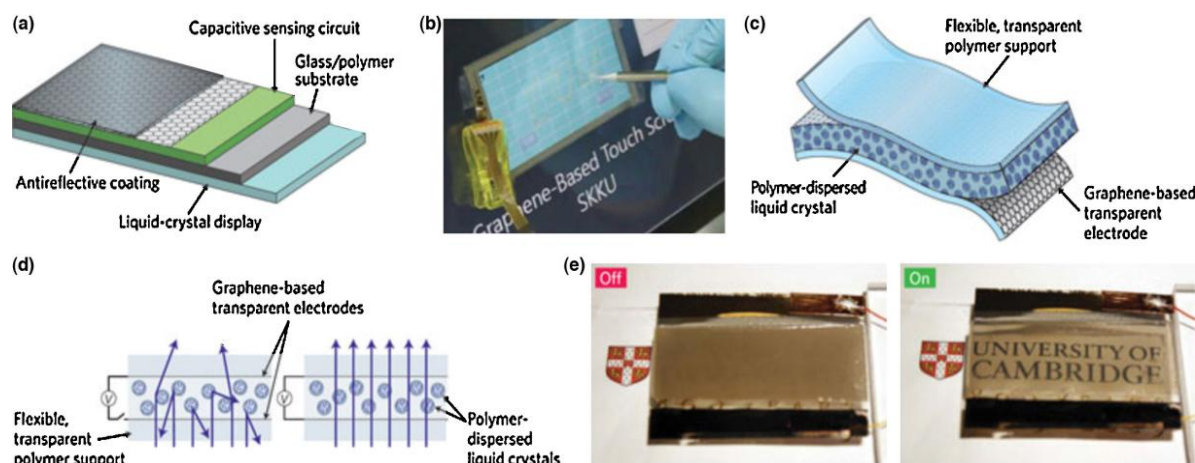
5.4 LCD ΕΞΥΨΗΝΑ ΠΑΡΑΘΥΡΑ ΚΑΙ ΟΘΟΝΕΣ OLED

Το σχήμα 5.4 απεικονίζει ένα Liquid Crystal Display (LCD) Smart Window. Πρόκειται για μία ευέλικτη διάταξη η οποία είναι αδιαφανής μέχρι να βρεθεί σε ηλεκτρικό πεδίο οπότε γίνεται διαφανής. Η τεχνολογία που χρησιμοποιείται σε αυτήν την διάταξη αποτελείται από ένα στρώμα υγρών κρυστάλλων το οποίο βρίσκεται μεταξύ δύο εύκαμπτων ηλεκτροδίων αποτελούμενα από εύκαμπτο πολυμερές και γραφένιο. Το ηλεκτρικό πεδίο ευθυγραμμίζει τους υγρούς κρυστάλλους που σκεδάζουν το φως αποκαλύπτοντας ένα διαφανές φόντο με ενσωματωμένο decal στη μέση.

Οι οθόνες που χρησιμοποιούν οργανικές διόδους εκπομπής φωτός (organic light emitted diodes, OLED) είναι επίσης μια πολύ δημοφιλής ερευνητική περιοχή. Στην περίπτωση αυτή η έρευνα επικεντρώνεται στη χρήση του γραφενίου ως εύκαμπτο ηλεκτρόδιο. Η τρέχουσα τεχνολογία OLED χρησιμοποιεί ηλεκτρόδια οξειδίου κασσιτέρου ινδίου τα οποία είναι εύθραυστα και δεν κατασκευάζονται μαζικά στον κόσμο. Το γραφένιο από την άλλη μεριά είναι πραγματικά απεριόριστο και ευέλικτο.

Σε αυτές οι συσκευές θεωρείται ότι το γραφένιο θα κάνει το εμπορικό του ντεμπούτο και γι αυτό πολλές μεγάλες πολυεθνικές εταιρείες (όπως η Samsung) έχουν δείξει μεγάλο ενδιαφέρον. Οι εφαρμογές αυτής της τεχνολογίας περιλαμβάνουν ευέλικτες οθόνες αφής για κινητά τηλέφωνα και tablets. Με την εντατικοποίηση της έρευνας στον τομέα αυτό δεν θα πάρει πολύ καιρό μέχρι τα κινητά τηλέφωνα να έχουν καμπύλες οθόνες. Υπάρχει επίσης ο σκοπός της δημιουργίας

ευέλικτων τρισδιάστατων οθονών, οι οποίες θα ήταν αδιανόητες πριν από μια δεκαετία.



Σχήμα 5.4 Σχηματική αναπαράσταση της κατασκευής και σχεδιασμού ενός LCD smart window (a-d) και η λειτουργία μιας τέτοιας διάταξης (e) [3].

5.5 ΥΠΕΡΠΥΚΝΩΤΕΣ

Οι συσκευές αποθήκευσης ενέργειας χρησιμοποιούνται σχεδόν σε όλες τις ηλεκτρονικές συσκευές καθώς είναι υπεύθυνες για την παροχή υψηλών ηλεκτρικών ρευμάτων σε ένα μικρό χρονικό διάστημα. Οι υπερπυκνωτές είναι διατάξεις αποθήκευσης ενέργειας που παράγουν πολύ υψηλότερα ρεύματα από έναν κανονικό πυκνωτή.

Οι περισσότερες τεχνολογίες υπερπυκνωτών χρησιμοποιούν υλικά με υψηλό εμβαδόν εσωτερικής επιφάνειας για την αποθήκευση φορτίου, και δεδομένου ότι το γραφένιο παρουσιάζει μια εσωτερική επιφάνεια $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ φαίνεται μια προφανής επιλογή. Το ρεκόρ χωρητικότητας ξεπεράστηκε από έναν υπερπυκνωτή γραφενίου το 2010. Ένα παράδειγμα της ανάγκης για υπερπυκνωτές είναι η τροφοδοσία των ηλεκτρικών αυτοκινήτων όπου απαιτούνται υψηλά ρεύματα για επιτάχυνση. Αρκετές προσπάθειες παραγωγής υπερπυκνωτών με βάση το γραφένιο παρουσιάζονται στα επιστημονικά περιοδικά. Ωστόσο, μέχρι

σήμερα, αυτές οι τεχνολογίες δεν είναι ακόμη ευρέως διαθέσιμες. Έτσι, οι υπερπυκνωτές που βασίζονται στο γραφένιο είναι μια συναρπαστική προοπτική καθώς θα μπορούσαν να συμβάλουν σε λύσεις πράσινης ενέργειας με τη χρήση τους σε ηλεκτρονικά αυτοκίνητα, τρένα και ίσως ακόμη και μια μέρα σε αεροπλάνα. Πράγματι, οι υπερπυκνωτές χρησιμοποιούνται ήδη σε αεροπλάνα (όπως το Airbus A380) αλλά για δευτερεύουσες ηλεκτρονικές εργασίες, όπως οι πόρτες ανοικτής ατράκτου.

5.6 ΗΛΙΑΚΑ ΚΥΤΤΑΡΑ

Τα φωτοβολταϊκά κύτταρα ή τα ηλιακά κύτταρα αποτελούν άλλη μία πιθανή εφαρμογή του γραφενίου. Οι τρέχουσες τεχνολογίες ηλιακών κυψελών περιέχουν ηλεκτρόδια με βάση την πλατίνα (λευκόχρυσος, Pt) τα οποία παρουσιάζουν δύο τουλάχιστον προβλήματα: δεν υπάρχει αρκετή πλατίνα στη γη για κατασκευαστούν ηλιακά στοιχεία σε κάθε γωνιά του πλανήτη και επίσης το κόστος είναι πολύ υψηλό.

Επειδή το γραφένιο είναι ένας εξαιρετικός αγωγός υπάρχει θεωρητικά η δυνατότητα σχεδιασμού ηλεκτροδίων γραφενίου που θα έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση του κόστους και του βάρους διατηρώντας παράλληλα την αποτελεσματικότητα των ηλιακών στοιχείων. Πειράματα στα οποία χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο γραφενίου σε ένα φωτοευαίσθητο ηλιακό κύτταρο παρουσίασε απόδοση 7,8%, η οποία είναι 0,2% μικρότερη από το αντίστοιχο ηλιακό κύτταρο με ηλεκτρόδιο από πλατίνα. Το κόστος όμως ήταν σημαντικά μικρότερο. Είναι σαφές ότι θα ήταν καλύτερο να βελτιωθεί η απόδοση, αλλά και η μείωση του κόστους είναι εξίσου σημαντικό ζήτημα με τη βελτίωση της απόδοσης στη σύγχρονη τεχνολογία. Παρόλα αυτά, οποιαδήποτε συμβολή στην πράσινη ενέργεια αναμφίβολα θα κερδίσει τις κυβερνήσεις, τις ομάδες ακτιβιστών και ιδιοκτήτες σπιτιού που αισθάνονται ότι πληρώνουν πάρα πολλά για τους λογαριασμούς τους.

Τα ηλιακά κύτταρα γραφενίου, από όλες τις εφαρμογές που είδαμε έως τώρα, είναι ίσως η πιο απομακρυσμένη από την ολοκλήρωση. Γενικά, η έρευνα των ηλιακών κυττάρων προχωράει αργά για πολλά

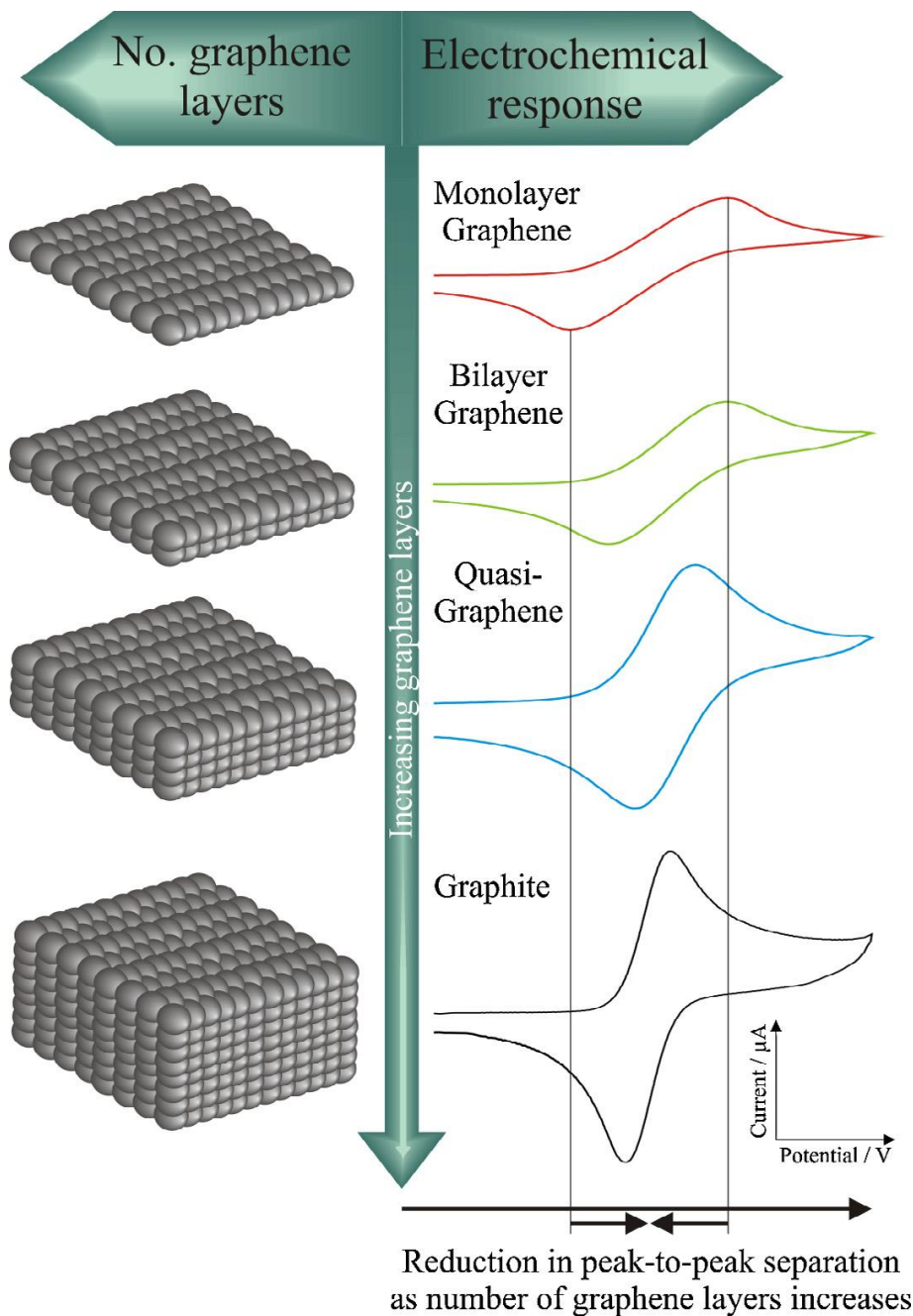
χρόνια. Το γραφένιο ίσως δώσει το έναυσμα για επιτάχυνση των εξελίξεων σε αυτό το ερευνητικό πεδίο.

5.7 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ

Μια περιοχή που θεωρείται πολύ χρήσιμη για την εφαρμογή του γραφενίου είναι ο τομέας της ηλεκτροανάλυσης. Μετά την επανάσταση του γραφενίου, πολλοί ερευνητές ανέφεραν το γραφένιο ως ένα υλικό που παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα στην κατασκευή ηλεκτροδίων για την κατάλυση των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Ωστόσο, αποδείχθηκε ότι οι επιφανειοδραστικές ουσίες, που χρησιμοποιούνται σε πολλές βιομηχανικές διεργασίες παραγωγής γραφενίου που βασίζονται στην υγρή φάση, ήταν η πηγή της ηλεκτροκατάλυσης που παρατηρήθηκε σε πολλές περιπτώσεις.

Αν προσέξουμε τη δομή του γραφενίου, καταλαβαίνουμε ότι το μεγαλύτερο της δομής έχει μια αραιή πυκνότητα ηλεκτρονίων. Το μεγαλύτερο μέρος της δομής είναι ουσιαστικά ένα βασικό επίπεδο γραφίτη που παρουσιάζει αργή κινητική μεταφοράς ηλεκτρονίων. Το σχήμα 5.5 συνοψίζει τη σχετική ηλεκτροχημική αντιδραστικότητα αντιδραστικές ιδιότητες του n-στρωματικού παρθένου γραφενίου. Ένα μόνο στρώμα γραφενίο ($n = 1$) παρουσιάζει αργή ηλεκτροχημική διαδικασία, η οποία βελτιώνεται καθώς το n πλησιάζει το 8 και εξομοιώνεται με εκείνη του γραφίτη. Αν και είναι ακόμα θέμα έρευνας, πολλοί ηλεκτροχημικοί πιστεύουν ότι το γραφένιο, αν είναι προσανατολισμένο κατά τρόπο που τα βασικά επίπεδα εκτίθενται στον αναλυτή στόχου, δεν καταλύει τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις.

Ωστόσο, το γραφένιο, επιπλέον προς την προαναφερθείσα υψηλή αγωγιμότητα, εμφανίζει προσροφητικές ιδιότητες τις οποίες εκμεταλλεύονται πολλοί ερευνητές χρησιμοποιώντας το γραφένιο ως μία άγκυρα για σύνθετα υλικά ηλεκτροδίων.



Σχήμα 5.5 Η σχετική ηλεκτροχημική αντιδραστικότητα του n-στρωματικού γραφενίου. Η απόσταση από κορυφή σε κορυφή μειώνεται όσο αυξάνεται ο αριθμός των στρωμάτων δείχνοντας αύξηση της ηλεκτροχημικής απόδοσης [3].

Ένα συγκεκριμένο παράδειγμα που αξίζει να σημειωθεί είναι ότι το γραφένιο χρησιμοποιείται ως βάση στήριξης για τα ολιγονουκλεοτίδια DNA τυπικά της νόσου του Alzheimer. Αυτά τα ολιγονουκλεοτίδια

δεσμεύονται ειδικά με τους κλώνους του συμπληρωματικού DNA που σχετίζονται με τη νόσο του Αλτσχάιμερ που μπλοκάρουν την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Στη συνέχεια, μετρούνται οι αλλαγές στη σύνθετη αντίσταση (εμπέδηση) που διασαφηνίζουν αν υπάρχει το DNA της νόσου του Alzheimer σε ένα δείγμα.

Μια τόσο καλή τεχνική έχει τη δυναμική να καλύψει όχι μόνο τη νόσο του Alzheimer, αλλά μια ολόκληρη σειρά από διαφορετικές ασθένειες. Πιστεύεται ότι οι τεχνολογίες που βασίζονται σε γραφένιο θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για τον εντοπισμό σεξουαλικά μεταδιδόμενων νοσημάτων μειώνοντας σημαντικά τους χρόνους αναμονής για τους ασθενείς. Επιπλέον, εάν η τεχνολογία χρησιμοποιεί νήματα DNA ειδικά για μία συγκεκριμένη ασθένεια, δεν θα ήταν υπερβολικό να υποθέσουμε ότι πολλές άλλες ασθένειες θα μπορούσαν να ανιχνευθούν χρησιμοποιώντας τέτοια τεχνολογία.

Επιπλέον, γραφένιο πλούσιο σε ατέλειες μπορεί να κατασκευαστεί, δημιουργώντας αντιδραστικές ακμές-επίπεδα σε όλη την επιφάνεια του γραφενίου με οξυγονούχες λειτουργικές μονάδες (αλκοξυ, C-O) που θα βελτιώσουν την ηλεκτροχημική αντιδραστικότητα του γραφενίου. Αυτές οι ιδέες έχουν χρησιμοποιηθεί από πολλούς ερευνητές και είναι το κλειδί για την παραγωγή ηλεκτροχημικών αισθητήρων επόμενης γενιάς με βάση το γραφένιο.

5.8 ΑΕΡΟΔΙΑΣΤΗΜΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Το διάστημα είναι τώρα το νέο σύνορο και νέα υλικά, διατάξεις και τεχνολογίες για αεροδιαστημικές εφαρμογές αντιπροσωπεύουν τώρα έναν αναδυόμενο τομέα με σημαντικές προοπτικές απασχόλησης και ευκαιρίες για κέρδος. Τα υλικά και οι διατάξεις που χρησιμοποιούνται σε διαστημικές εφαρμογές (π.χ. δορυφόροι) θα πρέπει να συνδυάζουν λειτουργικότητα με χαμηλό βάρος και μικρό όγκο, για βελτιστοποίηση της οικονομικής απόδοσης. Το κύριο κόστος ενός δορυφόρου είναι η εκτόξευσή του σε τροχιά (υπολογίζεται σε περίπου 7 εκατομμύρια δολάρια). Μειώνοντας το βάρος και τον όγκο το συνολικό κόστος μπορεί να μειωθεί σημαντικά. Η εξοικονόμηση βάρους μπορεί να επιτευχθεί αντικαθιστώντας τον βαρύ χαλκό στην καλωδίωση, η οποία

αντιπροσωπεύει, για παράδειγμα, βάρος μέχρι 4000 λίβρες σε ένα Boeing 747 και περίπου το ένα τρίτο του βάρους των μεγάλων δορυφόρων, με καλωδίωση από υλικά χαμηλής πυκνότητας που βασίζονται στον άνθρακα. Επιπλέον, η θέρμανση Joule από τα μεταλλικά μέρη απαιτεί πρόσθετα εξαρτήματα για ψύξη, αυξάνοντας έτσι το συνολικό βάρος και το κόστος. Ο συνδυασμός των εξαιρετικών ηλεκτρονικών και θερμικών ιδιοτήτων του γραφενίου θα μπορούσαν ενδεχομένως να φέρουν επανάσταση στον σχεδιασμό και την κατασκευή ελαφρών ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών συσκευών που χρησιμοποιούνται σε διαστημικές εφαρμογές.

Συνεπώς, το γραφένιο είναι ένας πολλά υποσχόμενος υποψήφιος επειδή η βαλλιστική του μεταφορά ηλεκτρονίων περιορίζει τη θέρμανση Joule ενώ ταυτόχρονα επιτρέπει τη μείωση του βάρους, του όγκου και άρα του συνολικού κόστους.

Μια άλλη πιθανή διαστημική εφαρμογή του γραφενίου είναι η χρήση του για την κατασκευή χαμηλού βάρους και ανθεκτικού ναυοσύνθετου, που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί, π.χ. ως θερμικό φράγμα.

5.9 ΘΕΡΜΟΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Τα θερμοηλεκτρικά υλικά (thermoelectric materials, TEM) επιτυγχάνουν τη μετατροπή μεταξύ θερμικής και ηλεκτρικής ενέργειας και αντίστροφα. Αυτό το πεδίο έχει βρεθεί ξανά στο επίκεντρο της προσοχής λόγω των τεράστιων δυνατοτήτων των TEM που εφαρμόζονται σε ψύκτες Peltier και γεννήτριες θερμοηλεκτρικής ισχύος.

Έχει καθιερωθεί, η απόδοση των TEM να καθορίζεται κυρίως από την αδιάστατη παράμετρο (figure of merit) ZT. Μέχρι σήμερα, η έρευνα επικεντρώθηκε κυρίως σε ανόργανους ημιαγωγούς, όπως PbTe, Bi₂Te₃, CoSb₃, SnSe, και τα κράματα αυτών ή σύνθετα υλικά που βασίζονται σε αυτούς. Η πρόκληση για ανάπτυξη

Η παράμετρος ZT που καθορίζει την αποδοτικότητα των TEM δίνεται από τη σχέση:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa}$$

όπου:

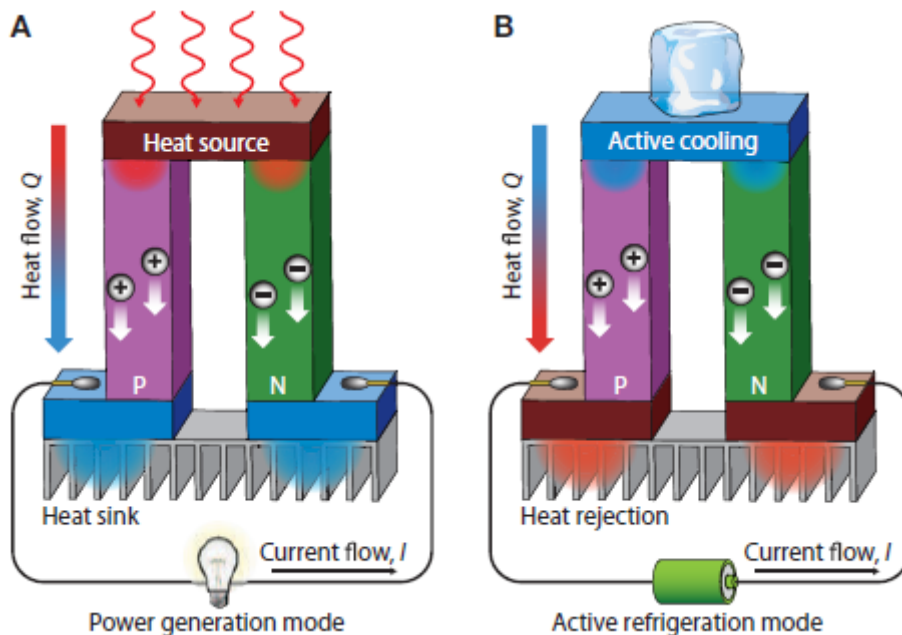
S είναι ο συντελεστής Seebeck (ή θερμοισχύς) σε $\mu\text{V}/\text{K}$

σ είναι η ηλεκτρική ειδική αγωγιμότητα σε S/m

κ είναι η θερμική αγωγιμότητα σε W/mK

T είναι η απόλυτη θερμοκρασία σε K

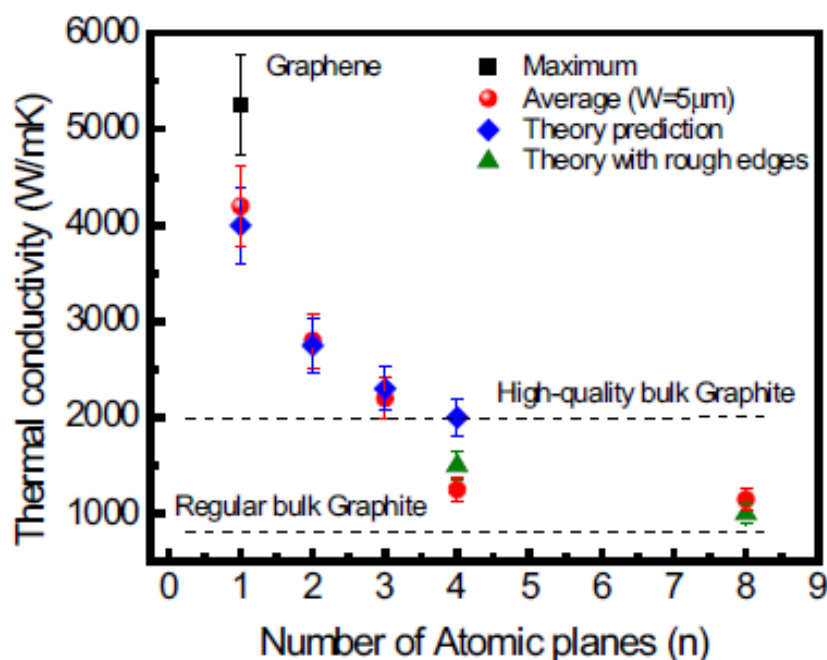
Το σχήμα 5.6 δείχνει μια σχηματική απεικόνιση μιας θερμοηλεκτρικής μονάδας για (α) παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας (φαινόμενο Seebeck) και (β) ψύξη (φαινόμενο Peltier). Το Σχήμα 5.6A δείχνει μια εφαρμοζόμενη διαφορά θερμοκρασίας, η οποία προκαλεί τη διάχυση των φορέων φορτίου στο υλικό (ηλεκτρόνια ή οπές), από την θερμή πλευρά στην ψυχρή, με αποτέλεσμα την ροή ρεύματος διαμέσου του κυκλώματος. Το Σχήμα 5.6B δείχνει σχηματικά τη θερμότητα που εκλύεται στην άνω επαφή και απορροφάται στην κάτω επαφή όταν ένα ηλεκτρικό ρεύμα ρέει διαμέσου του κυκλώματος.



Σχήμα 5.6 Σχηματική απεικόνιση θερμοηλεκτρικής μονάδας. (A) φαινόμενο Seebeck, (B) φαινόμενο Peltier [19].

Τα τελευταία χρόνια καταβάλλεται μεγάλη προσπάθεια για την εύρεση υλικών με όσον το δυνατόν μεγαλύτερη τιμή παραμέτρου ZT. Η δυσκολία βρίσκεται στην ταυτόχρονη βελτιστοποίησή των παραμέτρων που εισέρχονται στην ZT. Πρόσφατα, θεωρητικές και πειραματικές μελέτες έδειξαν ότι η θερμική αγωγιμότητα μπορεί να μειωθεί σημαντικά σε νανοδομημένα υλικά.

Ο Ghosh και οι συνεργάτες του [20] εξέτασαν την εξέλιξη των θερμικών ιδιοτήτων του γραφενίου σε σχέση με το αυξανόμενο πάχος (δηλαδή τον αριθμό των στρωμάτων γραφενίου, n). Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη φασματοσκοπία Raman έδειξαν ότι συνολικά η θερμική αγωγιμότητα μειώνεται με την αύξηση του πάχους, πλησιάζοντας οριακά την τιμή του γραφίτη (σχήμα 5.7).



Σχήμα 5.7 Θερμική αγωγιμότητα συναρτήσει του αριθμού των στρωμάτων του γραφενίου [20].

Από την άλλη πλευρά, οι θερμοηλεκτρικές ιδιότητες του γραφενίου έχουν προσελκύσει αυξημένο ενδιαφέρον, καθώς το γραφένιο μπορεί να μετατρέψει τη θερμότητα σε ηλεκτρική ενέργεια και αντίστροφα. Για το γραφένιο έχει αναφερθεί μία υψηλή τιμή για το συντελεστή Seebeck, $80 \mu\text{V} / \text{K}$. Έχουν εξεταστεί διάφορες δομές του

γραφηνίου συμπεριλαμβανομένων των νανοταινιών των οποίων η τιμή του ZT μπορεί να υπερβεί το 3.

5.10 ΑΛΛΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

5.10.1 Πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο

Τα πιεζοηλεκτρικά υλικά έχουν την ιδιότητα μετατροπής της μηχανικής κίνηση σε ηλεκτρική κίνηση και αντίστροφα. Με άλλα λόγια τα υλικά αυτά έχουν την ιδιότητα να παράγουν ηλεκτρική τάση όταν δέχονται κάποια μηχανική πίεση ή ταλάντωση. Παραδοσιακά, η πιεζοηλεκτρικότητα θεωρείται εγγενής ιδιότητα ενός συγκεκριμένου υλικού. Τα πιεζοηλεκτρικά υλικά χρησιμοποιούνται συχνά σε μεγάλη ποικιλία εφαρμογών όπως ανιχνευτές πίεσης, γεννήτριες υψηλής τάσης και δυναμικό έλεγχο παραμόρφωσης υλικού με εφαρμογή εξωτερικής ηλεκτρικής δύναμης.

Έχει βρεθεί ότι εγγενώς μη πιεζοηλεκτρικά υλικά όπως το γραφένιο μπορούν να μετατραπούν σε πιεζοηλεκτρικά. Αυτό είναι ένα νέο φαινόμενο νανοκλίμακας που δεν έχει ανάλογο του στις μεγάλες διαστάσεις. Αυτό το νέο φαινόμενο έχει δώσει περιθώρια για μία πρακτική προσέγγιση του χειρισμού και του δυναμικού ελέγχου διαφορετικών νανοδιατάξεων, όπως οπτικών, χημικών και ηλεκτρονικών. Έχει αναφερθεί ένα εξαιρετικό δισδιάστατο πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο σε επαφή μεταξύ τεντωμένου και μη-τεντωμένου γραφηνίου. Είναι ενδιαφέρον ότι έχει πιστοποιηθεί επίσημα ότι αυτό το 2D πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο είναι άμεση συνέπεια της διαφοράς του έργου εξαγωγής (work function) στους δύο τύπους γραφηνίου και ως εκ τούτου στη μεταφορά φορτίου που προκύπτει λόγω της καταπόνησης, όταν βάζουμε τους δύο τύπους γραφηνίου μαζί. Το έργο εξαγωγής ενός υλικού ορίζεται ως η ελάχιστη ενέργεια που πρέπει να προσφέρουμε για την εξαγωγή ενός ηλεκτρονίου από το υλικό. Το πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο στο γραφένιο είναι πολύ ισχυρό λόγω της εξαιρετικά λεπτής δομής του γραφηνίου.

5.10.2 Αφαλάτωση Θαλασσινού Νερού

Λεπτές μεμβράνες που παρασκευάζονται χρησιμοποιώντας οξείδιο του γραφενίου επιτρέπουν το νερό να ρέει διαμέσου αλλά, εμποδίζει τα επιβλαβή σωματίδια και τα αέρια. Πιστεύεται ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί για αφαλάτωση θαλασσινού νερού με χαμηλότερο κόστος από τις τεχνικές αντίστροφης όσμωσης που χρησιμοποιούνται ευρέως σήμερα.

5.10.3 Μπαταρίες Ιόντων Λιθίου

Αυτές οι μπαταρίες χρησιμοποιούν γραφένιο στην επιφάνεια της ανόδου. Ατέλειες στο φύλλο γραφενίου που εισήχθηκαν με τη χρήση θερμικής επεξεργασίας παρέχουν διαδρομές για τα ιόντα λιθίου για προσκόλληση στο υπόστρωμα της ανόδου. Ο χρόνος που απαιτείται για την επαναφόρτιση μιας μπαταρίας χρησιμοποιώντας την άνοδο γραφενίου είναι πολύ μικρότερος από ότι στη συμβατική μπαταρία ιόντων λιθίου. Αυτό επιτυγχάνεται επειδή ένα γραμμάριο γραφενίου έχει επιφάνεια 2.600 τετραγωνικών μέτρων, περίπου 10 γήπεδα τένις, που σημαίνει ότι υπάρχουν περισσότερες δυνατότητες για να συμβεί μία αντίδραση στην μπαταρία.

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η μελέτη του γραφενίου είναι στο επίκεντρο της τρέχουσας επιστημονικής έρευνας. Παρουσιάστηκαν οι μέθοδοι παραγωγής και χαρακτηρισμού του γραφενίου. Οι μέθοδοι αυτές εκμεταλλεύονται ένα μεγάλο φάσμα θεωρητικών γνώσεων και πειραματικών τεχνικών. Επίσης παρουσιάστηκαν οι ιδιότητες του γραφενίου καθώς και οι εφαρμογές που μπορεί να έχει. Οι μηχανικές, ηλεκτρικές και θερμικές ιδιότητες που παρουσιάζει, κάνουν το γραφένιο ένα μοναδικό υλικό με ουσιαστικά ανεξάντλητες δυνατότητες για εφαρμογές σε όλους τους τομείς της τεχνολογίας. Η περαιτέρω βελτίωση των διαδικασιών παραγωγής και των μεθόδων μεταφοράς του σε διάφορα υποστρώματα αποτελεί αντικείμενο εντατικής έρευνας και θα δώσει ακόμη μεγαλύτερη δυναμική στη μελέτη του γραφενίου. Ο κατάλογος των δυνατών εφαρμογών του συνεχώς μεγαλώνει. Εκτός από την σημασία του για την τεχνολογία, η μελέτη του γραφενίου συνεισφέρει σημαντικά στην ανάπτυξη της θεωρίας καθώς και στην επιβεβαίωση των προβλέψεων της θεωρητικής φυσικής.

Ωστόσο, το υψηλό κόστος παραγωγής εμποδίζει για την ώρα την ευρεία χρήση του για βιομηχανικές εφαρμογές. Έτσι, αναζητούνται μέθοδοι για την παραγωγή επαρκών ποσοτήτων και κατά συνέπεια την εκλογίκευση της τιμής του.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1] Novoselov K.S., Nobel Lecture: Graphene: Materials in the Flatland, *Rev. Mod. Phys.* **83** 837 (2011).
- 2] Papageorgiou D.G., Kinloch I.A. and Young R.J., Mechanical Properties of Graphene and GrapheneBased Nanocomposites, *Progress in Materials Science* **90** 75-127 (2017).
- 3] Randviir E.P., Brownson D.A.C. and Banks C.E., A decade of Graphene Research: Production, Applications and Outlook, *Materials Today* **17** 426-432 (2014).
- 4] Ebrahimi F. and Heidari E., A Review of Modeling, Synthesis and Properties of Graphene
- 5] Carmago P., Satyanarayana K. and Wypych F., Nanocomposites: Synthesis, Structure, Properties and New Application Opportunities, *Materials Research* **12** 1-39 (2009).
- 6] https://en.wikipedia.org/wiki/Two-dimensional_materials
- 7] Δεληκούκος Ν., Φασματοσκοπική μελέτη ηλεκτρονικά νοθευμένου γραφενίου με διαδικασίες φυσικής προσρόφησης, Μεταπτυχιακή Εργασία Ειδίκευσης, Πανεπιστήμιο Πατρών (2015).
- 8] Paton K. R. et al, Scalable production of large quantities of defect-free few layer grapheme by shear exfoliation in liquids, *Nat. Mater* **13**, 624-630 (2014).
- 9] Ciesielski A. and Samori P., Graphene via sonication assisted liquid-phase exfoliation, *Chem. Soc. Rev.* **43**, 381 (2014).
10. Narita A. Feng X and Mullen K., Bottom-Up Synthesis of Chemically Precise Graphene Nanoribbons, *Chem. Rec.* **15**, 295-309 (2015).
11. Παρθένιος Ι., Νανοτεχνολογία και Φυσική: μια περιπετειώδης σχέση, «Η φυσική μαγεύει» εκδήλωση της Ένωσης Ελλήνων Φυσικών 2014.
12. Χριστοδουλής Π., Μελέτη και οπτικός χαρακτηρισμός λεπτών υμενίων γραφενίου για εφαρμογή σε οργανικές ηλεκτρονικές διατάξεις, Πτυχιακή Εργασία, Τμήμα Φυσικής, ΑΠΘ 2016.

13. Κουή Μ. και Λυμπεροπούλου Θ. Εργαστηριακές Σημειώσεις, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ.
14. https://el.wikipedia.org/wiki/Ηλεκτρονικό_μικροσκόπιο_σάρωσης
- 15 Σημειώσεις Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας, ΕΜΠ. Από την ιστοσελίδα: http://www.physics.ntua.gr/~micronano/ERG%20TEXNIKES/Simeioseis_TEM.pdf
16. Lee C. et al, Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer grapheme, *Science* 321.5887, 385 388 (2008).
17. Μίαρης Α., Μελέτη ιδιοτήτων εκπομπής πεδίου τρισδιάστατων καθόδων οξειδίου του γραφενίου, Μεταπτυχιακή Διατριβή, ΕΜΠ 2014.
18. Novoselov K.S. et al, A roadmap for grapheme, *Nature* **490**, 192 (2012).
19. Aissa B. et al, Recent progress in the growth and applications of graphene as a smart material: a review, *Front. Mater.* **2**, 58 (2015).
20. Ghosh, S. et al, Dimensional crossover of thermal transport in few-layer graphene. *Nat. Mater.* **9**, 555–558 (2010).