

Σχολή Τεχνολογικών Εφαρμογών

Τμήμα: Μηχανολόγων Μηχανικών Τ.Ε

ΤΙΤΛΟΣ ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

“ Ενεργειακές Εφαρμογές Νανοτεχνολογίας Βασισμένες Στο  
Γραφένιο ”



Όνοματεπώνυμο φοιτητή: Πρέντσι Έλβις

Α.Μ:41254

Επιβλέπων Καθηγητής : Γεράσιμος Παναγιωτάτος

## Περίληψη

Στην παρούσα πτυχιακή εργασία παρουσιάζεται μια νέα μορφή του άνθρακα το γραφένιο, που υπόσχεται επανάσταση σε μια πληθώρα εφαρμογών. Το γραφένιο αποτελεί το ελαφρύτερο στερεό υλικό του κόσμου, λιγότερο πυκνό και από το αέριο ήλιο, γεγονός που του αποδίδει εντυπωσιακές ιδιότητες. Το γραφένιο, του οποίου η ανακάλυψη βραβεύτηκε με το Νόμπελ Φυσικής το 2010, είναι μια μορφή του άνθρακα συγγενική με το γραφίτη, η οποία όμως αποτελείται από φύλλα άνθρακα πάχους ενός μόλις ατόμου. Χάρη στην διδιάστατη κρυσταλλική δομή του, το γραφένιο είναι πιο ανθεκτικό από το ασάλι, αλλά παραμένει εύκαμπτο σαν λάστιχο. Το υλικό αυτό, που μπορεί να υποστεί αλλαγή στην μορφή του με άπειρους τρόπους, που οι επιστήμονες ακόμη τους ανακαλύπτουν διαρκώς και οι εφαρμογές του θα αποτελέσουν κομμάτι της ζωής μας. Επίσης, θα αναφερθούμε και στην νανοτεχνολογία, όπου είναι ένας όρος ο οποίος χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη δημιουργία και τη χρήση λειτουργικών δομών μεγέθους μεταξύ 1 και 100 νανομέτρων.

Ο όρος νανοτεχνολογία χαρακτηρίζεται από μια μεγάλη ευρύτητα, είναι όρος πολύ γενικός για να περιγράψει οτιδήποτε συμβαίνει στις διαστάσεις του νανομέτρου. Κατά συνέπεια, μπορεί να χωρισθεί σε πιο ειδικά θέματα όπως αυτό της νανοηλεκτρονικής, των νανοϋλικών καθώς και άλλων. Οι εφαρμογές της είναι αναρίθμητες, ενώ οι επιρροές γίνονται αντιληπτές σε πολλαπλά επίπεδα κατά κύριο λόγο στον οικονομικό τομέα επηρεάζοντας την παγκόσμια βιομηχανία και οικονομία, αλλά και στο κοινωνικό τομέα βελτιώνοντας το επίπεδο ζωής μας. Επίσης, το γραφένιο λόγω των ιδιοτήτων του, έχει βοηθήσει στη συνεχή έρευνα από όλη την παγκόσμια επιστημονική κοινότητα, στη δημιουργία νέων εφαρμογών, πάνω σε μελλοντικές ηλεκτρονικές συσκευές βασισμένες σε τρανζίστορ γραφενίου για την μείωση της κατανάλωσης ενέργειας. Επιπλέον μια νέα γενιά φωτοβολταϊκών κυψελών με την χρήση του γραφενίου θα κάνει την εμφάνιση της με μικρότερο κόστος και μεγαλύτερη απόδοση. Τέλος, το γραφένιο αναμένεται να δώσει λύσεις στο πρόβλημα στις επιδόσεις των επαναφορτιζόμενων μπαταριών, οι οποίες έχουν γίνει αναπόσπαστο κομμάτι της καθημερινότητάς μας.

## Λέξεις-Κλειδιά

Νανοτεχνολογία, νανοηλεκτρονικής, νανοϋλικά, γραφένιο, φωτοβολταϊκές κυψέλες, χημική εναπόθεση ατμών, οξειδίο γραφενίου, νανοσωματίδια, νανοδομές, τρανζίστορ, μπαταρίες λιθίου-θείου.

## Abstract

In this thesis, we'll present a new form of carbon graphene, which will bring a revolution in a variety of applications. Graphene is the lightest solid material in the world, less dense than helium gas and it takes remarkable properties. Graphene was awarded by the Nobel Prize of Physics in 2010, which is a carbon akin to graphite, but consists of carbon sheet thickness of an atom. Thanks of two-dimensional crystal structure of the graphene is more durable than steel, but still flexible as rubber. This material can be changed in a different ways, that scientists will still constantly discovering them and many applications will become part of our lives. We'll also mention the nanotechnology, which is a term used to describe the creation and use of functional structures sized between 1 and 100 nanometers. The term nanotechnology is characterized by large amplitude, which is very general term to describe what happens in dimensions of nanometers. Consequently, it can be divided into more specific issues such as nanoelectronics, nanomaterials and other. Applications by nanotechnology are countless and their effects perceived at multiple levels mainly in the economic field, affecting global economies and industries, but also the social sector by improving our standard of living. Also, due to the graphene properties, has helped in continuous research by the entire global scientific community to create new applications on future electronic devices based on graphene transistors to reduce power consumption. Moreover, a new generation of photovoltaic cells by using of graphene will make their appearance with less cost and more efficiency use. Finally, graphene will provide solutions to the problem of performance of rechargeable batteries, which have become an integral part of our daily lives.

## Key-Words

Nanotechnology, nanoelectronics, nanomaterials, Graphene, photovoltaic cells, Chemical Vapor Deposition, oxide graphene, nanoparticle, nanostructures, transistor, lithium-sulfur batteries.

## Πίνακας περιεχομένων

Περίληψη.....	2
Abstract .....	3
Κεφάλαιο 1: Έννοιες νανοτεχνολογίας και γραφενίου.....	5
1.1 Εισαγωγή: Νανοτεχνολογία και γραφένιο. ....	5
1.2 Νόμπελ φυσικής για το γραφένιο. ....	8
1.3 Μέθοδοι σύνθεσης γραφενίου.....	9
1.3.1 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα γραφενίου. ....	11
Κεφάλαιο 2: Τρανζίστορ Γραφενίου για την μείωση κατανάλωσης ενέργειας.....	16
2.1 Τρανζίστορ επίδρασης πεδίου και συστήματος ανίχνευσης βασισμένο σε CVD γραφενίου για την ρύθμιση μεταφοράς ηλεκτρικού φορτίου. ....	16
2.2 Τρανζίστορ γραφενίου επίδρασης πεδίου διπλής πύλης επιτυγχάνει υψηλή απόδοση ενέργειας στην αναλογία on/off. ....	22
2.3 Υψηλή απόδοση ηλεκτρονίων σε GFETs και αύξηση αναλογίας on/off πάνω σε εύκαμπτο υπόστρωμα. ....	26
Κεφάλαιο 3: Η νέα γενιά των φωτοβολταϊκών.....	31
3.1 Με την χρήση των νανοσύνθετων του ZnO-γραφενίου επιτυγχάνουμε την καλύτερη ενεργειακή απόδοση στις ηλιακές κυψέλες των φωτοβολταϊκών. ....	31
3.2 Οι ηλιακές κυψέλες DSSCs με μίγμα GD-PEDOT: PSS CEs βοηθούν στην υψηλή απόδοση ενέργειας σε συνθήκες χαμηλού φωτισμού. ....	36
3.3 Βελτίωση στην απόδοση των φωτοβολταϊκών διατάξεων πολυμερών με χρήση γραφενίου. ....	43
3.4 Η πρόοδος στην εξέλιξη των φωτοβολταϊκών κυψελών.....	47
Κεφάλαιο 4 : Το γραφένιο επιλύει το πρόβλημα με στις επιδόσεις των επαναφορτιζόμενων μπαταριών. ....	50
4.1 Η εξέλιξη στην τεχνολογία των μπαταριών Λιθίου.....	50
4.2 Υβρίδια άνθρακα με βάση το γραφένιο για την υψηλή απόδοση ισχύος των μπαταριών Λιθίου-Θείου.....	53
4.3 Πρόσμιξη Αζώτου-Γραφενίου με ενίσχυση Φθορόβανάδιο λιθίου βελτιώνοντας την διάρκεια λειτουργίας των επαναφορτιζόμενων μπαταριών ιόντων- λιθίου. ....	57
Κεφάλαιο 5 :Αναφορά στην νέα γενιά των 2D ημιαγωγών για μελλοντικές εφαρμογές. ....	63
Βιβλιογραφία.....	66
Ευρετήριο Εικόνων.....	84
Μεταφράσεις Αγγλικών Όρων. ....	87

# Κεφάλαιο 1: Έννοιες νανοτεχνολογίας και γραφένιου

## 1.1 Εισαγωγή: Νανοτεχνολογία και γραφένιο.

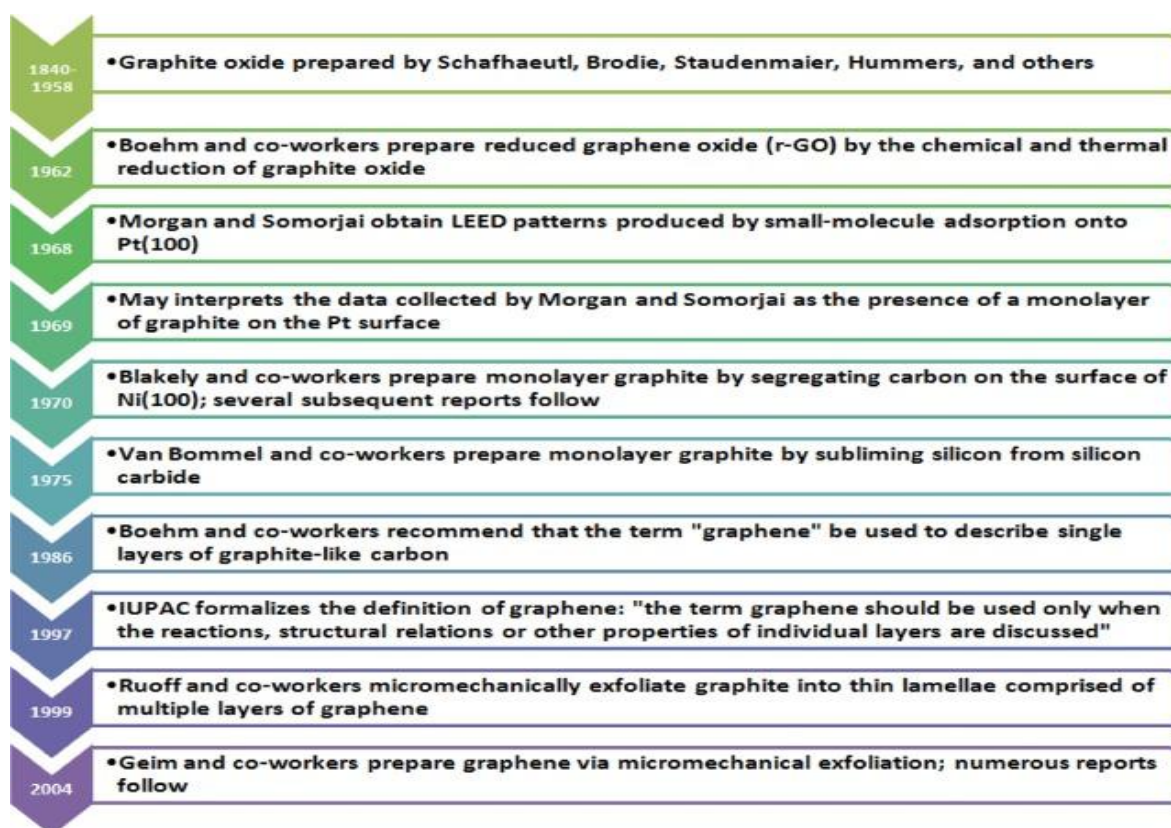
Μια νέα πολλά υποσχόμενη περιοχή της έρευνας που αναπτύσσεται με ταχείς ρυθμούς, ονομάζεται νανοτεχνολογία και θεωρείται σήμερα μια από τις πιο συνιστώμενες επιλογές που θα συμβάλουν στην επίλυση πολλών καθημερινών αναγκών μέσω των εφαρμογών της. Ο όρος νανοτεχνολογία ορίστηκε από τον καθηγητή του Πανεπιστημίου Επιστημών του Τόκιο, Norio Taniguchi και αποτελείται κυρίως από τη διαδικασία του διαχωρισμού, την ενοποίηση και την παραμόρφωση των υλικών από ένα άτομο ή ένα μόριο. Από τότε ο ορισμός της νανοτεχνολογίας έχει γενικά επεκταθεί τόσο, ώστε να συμπεριλάβει χαρακτηριστικά τόσο μεγάλα όσο 100 nm. Διαστάσεις μεταξύ 1 και 100 nm είναι γνωστά ως νανοκλίμακα, δηλαδή, στην κλίμακα από 1 δισεκατομμυριοστό έως μερικές δεκάδες δισεκατομμυριοστού του μέτρου. Στην νανοκλίμακα, ασυνήθιστες φυσικές, χημικές και βιολογικές ιδιότητες μπορούν να προκύψουν σε υλικά.[1.1,1.2].

Η αναθεώρηση αυτή έχει ως στόχο να εισαγάγει πολλές σημαντικές εφαρμογές της νανοτεχνολογίας σε διάφορους τομείς για ενεργειακές εφαρμογές. Έρευνες, επανεξετάζονται συμπεριλαμβανομένου των θεωρητικών και πειραματικών εργασιών που σχετίζονται με τις εφαρμογές της νανοτεχνολογίας στον τομέα της μείωσης της κατανάλωσης ενέργειας αλλά και γενικότερα σε τομείς που πρεσβεύουν στον χώρο της ενέργειας, για να βελτιωθούν μέσα από τις εφαρμογές, κάποιες από τις ανάγκες της καθημερινότητας. Πιστεύουμε ότι αυτή η εργασία μπορεί να θεωρηθεί ως μια σημαντική γέφυρα μεταξύ της νανοτεχνολογίας και των ενεργειακών εφαρμογών που κάλλιστα θα συνυπάρξουν για πετύχουν τους κοινούς στόχους της επιστήμης για την ανθρωπότητα. Από την άλλη πλευρά, απαιτούνται περαιτέρω έρευνες για να μελετήσουμε την επίδραση της νανοτεχνολογίας στην ενίσχυση της βιομηχανίας των ενεργειακών εφαρμογών, δεδομένου ότι τα διαθέσιμα στοιχεία σε αυτούς τους τομείς είναι περιορισμένα.[1.3]

Το πολλά υποσχόμενο γραφένιο, είναι ένα διδιάστατο υλικό με εξαγωνική μορφή του στοιχειώδους άνθρακα και χαρακτηρίζεται ως ένα επαναστατικό υλικό που έχει προκαλέσει μια έντονη κατάσταση στις επιστημονικές έρευνες για τις μηχανικές του ιδιότητες. Ως πρωταρχικό στάδιο, χρησιμοποιήθηκε μια κολλητική ταινία για την μηχανική διάσπαση κρυστάλλων γραφίτη σε διαδοχικά λεπτότερα φύλλα. Αυτή αποτελεί την πιο διάσημη μέθοδο με φύλλα γραφένιου, που θεσπίστηκε απ' την ομάδα των επιστημόνων Andre Geim και Konstantin Novoselov, που χάρις σε αυτήν τη μέθοδο, βραβεύτηκαν με το βραβείο Νόμπελ Φυσικής το 2010.[1.4]

Το γραφένιο αποτελεί μια μορφή του άνθρακα. Ως υλικό είναι εντελώς νέο, αλλά αποτελεί το λεπτότερο και το ισχυρότερο υλικό που έγινε ποτέ. Βέβαια, έχει αποδειχθεί ότι είναι καλός αγωγός του ηλεκτρισμού (άγει σαν τον χαλκό) και καλός

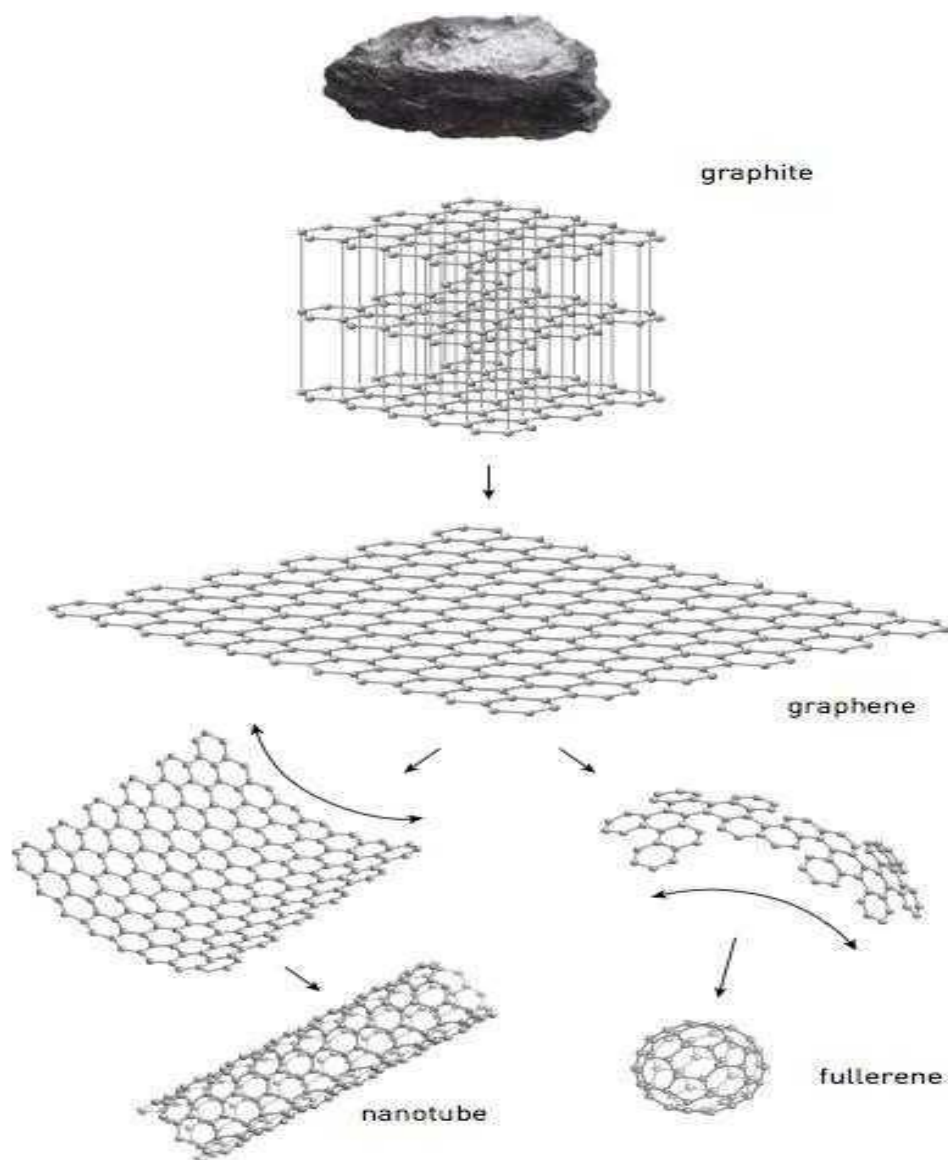
αγωγός της θερμότητας. Είναι σχεδόν διαφανές, αλλά και τόσο πυκνό που ακόμη και το ήλιο, το μικρότερο άτομο αερίου, δεν μπορεί να το διαπεράσει. Ο άνθρακας, η βάση όλων των γνωστών μορφών ζωής στη γη, μας εξέπληξε ευχάριστα για άλλη μια φορά. Έχει ένα ρεκόρ θερμικής αγωγιμότητας και έχει την υψηλότερη εγγενή κινητικότητα ηλεκτρονίων, περίπου 100 φορές μεγαλύτερη από πυρίτιο. Το γραφένιο έχει συζητηθεί θεωρητικά από το 1962, όπως παρουσιάζεται και στην **Εικόνα 1.1.[1.5]** Βέβαια χρειάστηκαν 60 χρόνια για να αποκτηθούν πειραματικά μερικά φύλλα μεγέθους νιφάδων μικρομέτρων υψηλής ποιότητας που ζυγίζουν 0,001 νανογραμμάρια. Ωστόσο, 10 χρόνια από τότε που οι Geim και Novoselov χρησιμοποίησαν για πρώτη φορά την κολλητική ταινία για την απομόνωση του γραφενίου από τον γραφίτη, έχει ξεκινήσει μια αλληπάλληλη παραγωγή φύλλων γραφενίου ώστε να χρησιμοποιηθούν για διαφορές εφαρμογές στην σημερινή τεχνολογία.



**Εικόνα 1.1 Ένα χρονοδιάγραμμα επιλεγμένων γεγονότων στην ιστορία του γραφενίου.[1.5]**

Όμως η μικρομηχανική διάσπαση είναι χρονοβόρα και παράγει μια πληθώρα πολυστρωματικών φύλλων γραφενίου μαζί με το υλικό μονής στρώσης. Επιπλέον, η περιοχή του φύλλου γραφενίου που λαμβάνεται με τη μέθοδο αυτή, περιορίζεται από

το αρχικό μέγεθος του κρυστάλλου του γραφίτη. Στην **Εικόνα 1.2**, απεικονίζεται η δομή του γραφενίου προερχόμενη από γραφίτη. Αυτοί οι περιορισμοί της μικρομηχανικής διάσπασης, μαζί με την έκρηξη του ενδιαφέροντος για γραφενίου, έχουν σε γενικές γραμμές οδηγήσει τους ερευνητές να επινοήσουν μια σειρά από εναλλακτικές μεθόδους για τη σύνθεση γραφενίου. [1.6]

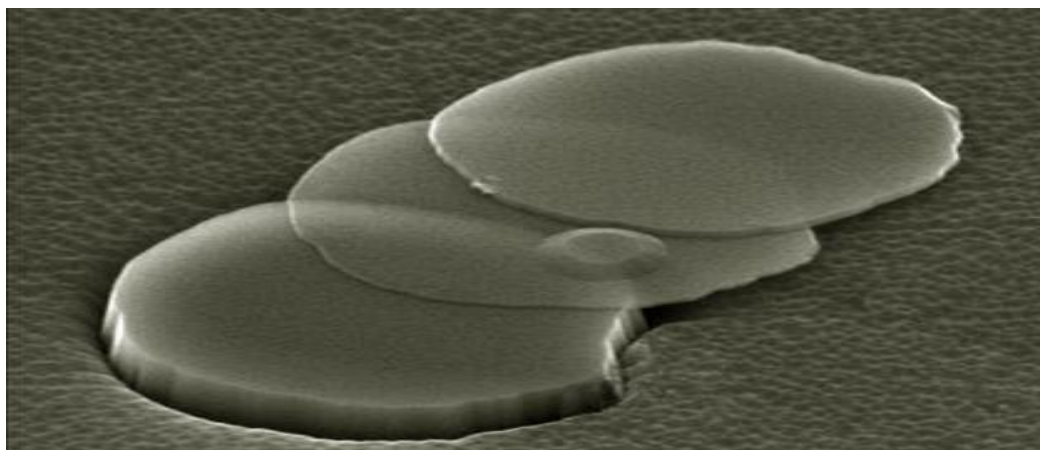


**Εικόνα 1.2 Δομές γραφενίου προερχόμενες από γραφίτη, στην εικόνα παρουσιάζονται οι δομές γραφενίου, φουλλερενίου και νανοσωλήνα [1.6]**

## 1.2 Νόμπελ φυσικής για το γραφένιο.

Ένα σημαντικό βήμα προόδου στην επιστήμη του γραφενίου έγινε όταν ο Andre Geim και ο Konstantin Novoselov στο Πανεπιστήμιο του Μάντσεστερ κατάφεραν να εξάγουν μονοατομικού πάχους κρυσταλλίτες (γραφένιο) από ακατέργαστο γραφίτη (όπως αυτό που βρίσκεται στα συνηθισμένα μολύβια) το 2004.[1.7] Οι δυο αυτοί ερευνητές έβγαλαν φύλλα γραφενίου από γραφίτη και τα μετέφεραν σε λεπτό φύλλο διοξειδίου του πυριτίου πάνω σε δίσκο πυριτίου σε μια διαδικασία που αποκαλείται μικρομηχανική διάσπαση. Το διοξείδιο του πυριτίου απομονωμένο ηλεκτρικά από το γραφένιο, αλληλεπιδράσε ασθενώς με το γραφένιο, παρέχοντας του στρώματα ουδέτερα φορτισμένα. Η τεχνική της μικρομηχανικής διάσπασης οδήγησε άμεσα στην πρώτη παρατήρηση του ανώμαλου κβαντικού φαινομένου στο γραφένιο. Ύστερα, οι φυσικοί από το Πανεπιστήμιο του Μάντσεστερ και Ινστιτούτο Μικροηλεκτρονικής Τεχνολογίας στην Chernogolovka της Ρωσίας μέτρησαν τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των νιφάδων του γραφενίου που λαμβάνονται και οι ενδείξεις που προέκυψαν είχαν φανταστική ποιότητα. Έτσι, η Σουηδική Ακαδημία Επιστημών απένειμε το Νόμπελ Φυσικής για το 2010 στους δύο Ρώσους φυσικούς για τα πρωτοποριακά τους πειράματα σχετικά με το διδιάστατο γραφένιο.[1.8]

Πλέον το γραφένιο αποτελεί ένα ουσιαστικά απομονωμένο ατομικό επίπεδο του γραφίτη. Στην **Εικόνα 1.3** απεικονίζονται σε μεγεθυμένη μικρογραφία πραγματικά φύλλα γραφενίου.



Εικόνα 1.3 Πραγματικά φύλλα γραφενίου.[1.8]

Ωστόσο, με το γραφένιο, οι φυσικοί μπορούν να μελετήσουν τώρα μια νέα κατηγορία διδιάστατων υλικών με μοναδικές ιδιότητες. Το γραφένιο καταφέρνει να κάνει δυνατά τα πειράματα που ανατρέπουν τα στερεότυπα στα φαινόμενα στην κβαντική φυσική. Επίσης, είναι δυνατόν να εμφανιστεί μια απέραντη ποικιλία πρακτικών εφαρμογών, από τη δημιουργία νέων υλικών έως και την κατασκευή καινοτόμων ηλεκτρονικών συσκευών.



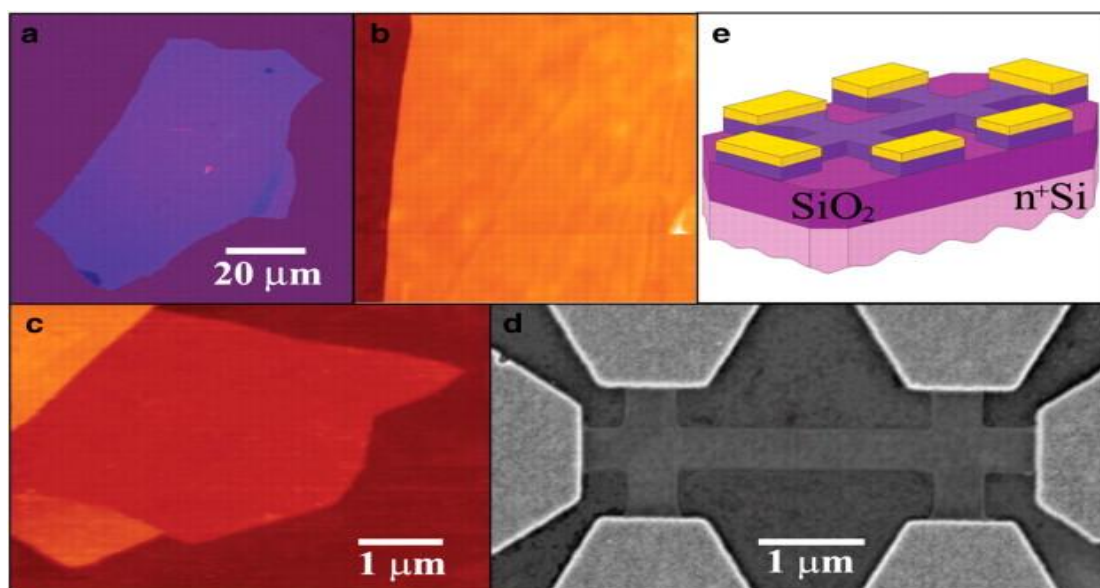
### 1.3 Μέθοδοι σύνθεσης γραφενίου.

Οι Φυσικοί για πολύ καιρό προσπαθούσαν να φτιάξουν γραφένιο με χημική απολέπιση του γραφίτη αλλά απέτυχαν. Ακολούθως, το κατάφεραν με μηχανικό διαχωρισμό τρίβοντας γραφίτη πάνω σε κάποια επιφάνεια.[1.9] Τα ατομικά επίπεδα έγιναν ορατά με οπτικό μικροσκόπιο πάνω σε υπόστρωμα διοξείδιο του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ) και ακολούθησε διαδικασία επαλήθευσης με μικροσκόπιο ατομικής δύναμης. Πέρα από τις ηλεκτρονικές ιδιότητες, το γραφένιο έχει πολλές καλές φυσικές ιδιότητες και έτσι έχει χρησιμοποιηθεί σε πολυμερή σύνθετα υλικά, σε αντιδιαβρωτικά υλικά, σε χημικούς και βιολογικούς αισθητήρες και σε φωτοβολταϊκές κυψέλες ως ένας διαφανής αγωγός. Η θερμική αγωγιμότητα του γραφενίου υπερβαίνει εκείνη των διαμαντιών και των ισχυρών δεσμών που συνδέουν κάθε φύλλο μαζί και προσδίδει στο γραφένιο το υψηλότερο μέτρο ελαστικότητας (~ 1,0 TPA) που μοιράζεται με νανοσωλήνες άνθρακα.

Η αγορά του γραφενίου έχει απογειωθεί, αλλά έως τώρα, υπάρχει μια στασιμότητα ως προς το κόστος της σύνθεσης του γραφενίου, το οποίο παραμένει μη οικονομικό για εμπορικές εφαρμογές. Αυτή η κατάσταση όμως, βελτιώνεται ραγδαία καθώς οι πιο αποτελεσματικοί μέθοδοι σύνθεσης που έχουν ερευνηθεί, υπόσχονται να τροφοδοτήσουν τη διαθεσιμότητα του γραφενίου, όχι μόνο ως ερευνητικό υλικό, αλλά και ως ένα προϊόν στις καθημερινές συσκευές χρήσης.[1.10-1.14] Το θέμα μας σχετικά με το γραφένιο, χωρίζεται σε δύο ευρείες περιοχές, η μια αφορά το γραφένιο που προέρχεται από τον γραφίτη και η άλλη που το γραφένιο προέρχεται από άλλες πηγές, όπως η επιταξιακή μέθοδος ανάπτυξης και η μέθοδος της χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD: Chemical vapor deposition).[1.15]

Το γραφένιο είναι μια υπομονάδα του γραφίτη, είναι λογικό ότι η παλαιότερη και απλούστερη προσέγγιση για τη σύνθεσή του, θα είναι η άμεση εξαγωγή από τον bulk γραφίτη.[1.13] Στην αρχή, θα πρέπει να σημειωθεί ότι δεν είναι όλα τα είδη του γραφίτη ίδια. Υπάρχουν δύο σημαντικές ποικιλίες γραφίτη: ο φυσικός και ο συνθετικός. Η υψηλότερη ποιότητα φυσικού γραφίτη διαθέτει ενιαία κρυσταλλική περιοχή με διάσταση που δεν υπερβαίνει το 1mm και κατά συνέπεια, μονά φύλλα γραφενίου προέρχονται από φυσικές πηγές που είναι εξαιρετικής ποιότητας κρυστάλλου. Ειδικότερα, η απουσία ορίων στους κόκκους του γραφενίου εντός αυτού του επιπέδου βελτιώνει την απόδοση στις ηλεκτρονικές συσκευές.[1.16] Η σύνθεση του γραφενίου επικεντρώνεται στην απόκτηση μεγάλης περιοχής ενιαίου κρυστάλλου του γραφενίου ή τουλάχιστον στην αύξηση των μεγεθών στον τομέα του κρυστάλλου, μειώνοντας την υπεροχή των ορίων των κόκκων, με στόχο την παραγωγή του γραφενίου με τις ιδιότητες του υλικού που πλησιάζει τις προβλέψεις των θεωρητικών ερευνών. Πράγματι, τα τελευταία αποτελέσματα δείχνουν ότι η ανάπτυξη της μεθόδου CVD του γραφενίου έχει πλέον ξεπεράσει την φυσική κρυσταλλικότητα του γραφίτη με περίπου 1 cm πλάτος κρυστάλλων. Η μικρομηχανική μέθοδος σύνθεσης του γραφενίου είναι απλή και μπορεί να πραγματοποιηθεί χωρίς ειδικό εξοπλισμό. Ένα κομμάτι κολλητικής ταινίας τοποθετείται πάνω στην επιφάνεια ενός δείγματος γραφίτη και στη συνέχεια αποκολλάται από αυτήν. Οι νιφάδες του γραφίτη που είναι κολλημένες στην ταινία διασπώνται κατά προτίμηση κατά μήκος του

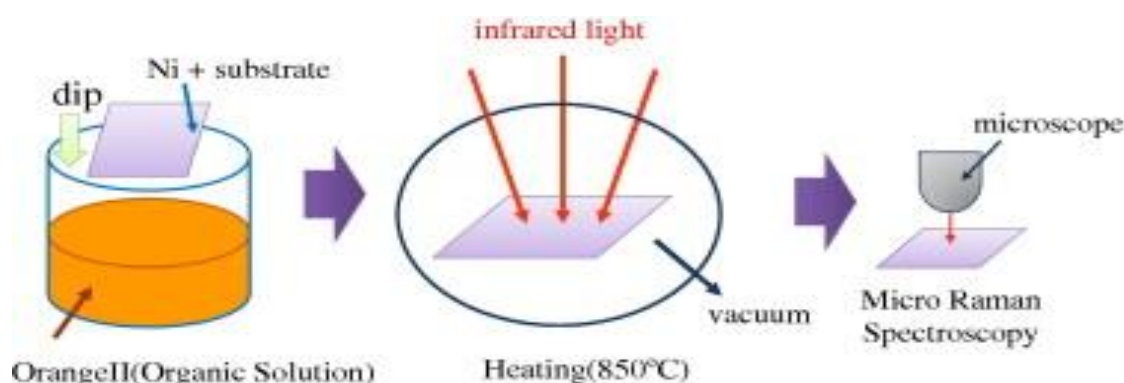
επιπέδου του κρυστάλλου, αφήνοντας τις εκτεθειμένες σε ατομικές επίπεδες επιφάνειες. Για την δημιουργία μονού ή πολλαπλού στρώματος γραφενίου, απλά πιέζεται ταινία επί των νιφάδων γραφίτη οπού και προσκολλούνται στο πρώτο κομμάτι της ταινίας. Αυτή η διαδικασία επαναλαμβάνεται όσες φορές είναι επιθυμητό και με κάθε επανάληψη παράγονται λεπτότερα φύλλα από γραφίτη. [1.17] Οι νιφάδες γραφίτη πιέζονται σε ένα υπόστρωμα διοξειδίου του πυριτίου, οπού αυτό φαίνεται και στην **Εικόνα 1.4**. Η εικόνα αυτή, παρουσιάζει στο (a) μια οπτική μικροσκοπική εικόνα γραφενίου που διασπάται από τον bulk γραφίτη, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της «κολλητικής ταινίας», στο (b) η εικόνα ενός άκρου της νιφάδας και στο (c) μερικά φύλλα γραφενίου. Επίσης διακρίνεται στην εικόνα (d) μια διάταξη που χρησιμοποιείται από Geim και Novoselov για τις μελέτες τους με την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου στο γραφένιο και στο (e) την σχηματική απεικόνιση της διάταξης αυτής. Η διαδικασία για τον προσδιορισμό ενός ή μερικών φύλλων γραφενίου μέσω της μικρομηχανικής διάσπασης είναι χρονοβόρα. Έτσι χρησιμοποιώντας την οπτική μικροσκοπία, επιτυγχάνουμε την ενίσχυση της οπτικής αντίθεσης, με την απολέπιση σε μια ταινία διοξειδίου του πυριτίου πάχους 300nm.[1.18]



**Εικόνα 1.4 Οπτική μικροσκοπία εικόνων γραφενίου και εικόνα διάταξης από μέτρηση.** [1.18]

Σε πειραματική φάση η δημιουργία του γραφενίου ως το υλικό έναρξης θα έχει φύλλο πυριτίου (Si) με 250-300 nm στρώμα πάχους οξειδίου στην επιφάνειά του. Μετά τον χημικό καθαρισμό των φύλλων του Si, σε μια καθαρή μεμβράνη νικελίου

τοποθετήθηκε ένα στρώμα οξειδίου ως καταλύτης, με πίεση του θαλάμου περίπου στα  $10^{-4}$  Pa. Στη συνέχεια, το φύλλο Si, τοποθετήθηκε σε ένα οργανικό διάλυμα (Orange II: κορεσμένο διάλυμα ακετόνης). Στη συνέχεια, το δείγμα υπέστη ανόπτηση σε κενό σε θερμοκρασίες από  $450^{\circ}\text{C}$  έως  $1050^{\circ}\text{C}$  με μια υπέρυθη λάμπα (IR:Infrared lamp). Στην **Εικόνα 1.5** φαίνεται αυτή η διαδικασία. Ο χρόνος ανόπτησης άλλαξε από 2 λεπτά σε 5 λεπτά. Τα κατασκευασμένα από γραφίτη λεπτά φύλλα μελετήθηκαν με φασματοσκοπία Raman. [1.19]



**Εικόνα 1.5 Διαδικασία κατασκευής των δειγμάτων της οργανικής επικάλυψης.**[1.19]

### **1.3.1 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα γραφενίου.**

Για το πολλά υποσχόμενο γραφένιο δε θα μπορούσαμε να μην αναφερθούμε στα πλεονεκτήματά του όσο και στα μειονεκτήματα. Στον **Πίνακα 1**, φαίνεται η σύγκριση των διαφορετικών μεθόδων παράγωγης γραφενίου και μας διευκολύνει στην εύκολη κατανόηση των πλεονεκτημάτων και των μειονεκτημάτων της παράγωγης του γραφενίου.[1.20-1.21]

Τα κύρια πλεονεκτήματα του γραφενίου είναι: [1.22]

- Είναι το λεπτότερο και ισχυρότερο υλικό που είναι γνωστό.

- Είναι ένας εξαιρετικός αγωγός θερμότητας και ηλεκτρισμού.
- Αποτελεί ένα αποτελεσματικό εμπόδιο κατά υγρασίας.
- Έχει ηλεκτρική αγωγιμότητα παρόμοια με το χαλκό.
- Η πυκνότητα του είναι τετραπλάσια από τον χαλκό.
- Έχει θερμική αγωγιμότητα πενταπλάσια από εκείνη του χαλκού.
- Έχει χαμηλότερη πυκνότητα από τον χάλυβα, αλλά μπορεί να είναι έως και 50 φορές ισχυρότερη.

Σημαντικά μειονεκτήματα του γραφενίου είναι: [1.23]

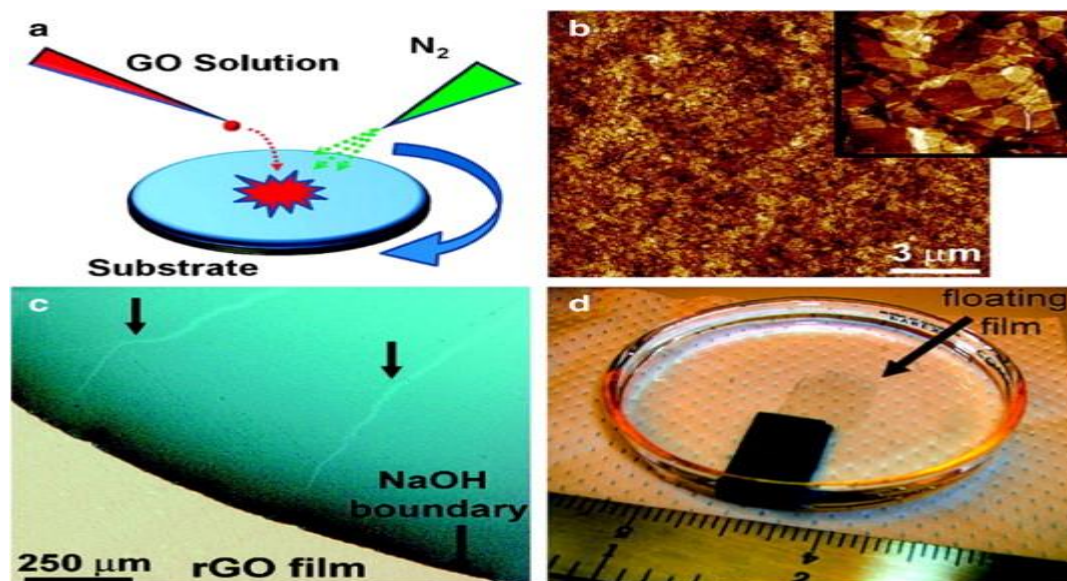
- Είναι εξαιρετικός αγωγός ηλεκτρικής ενέργειας αλλά δεν έχει ενεργειακό χάσμα (band gab-δεν μπορεί να απενεργοποιηθεί). Οι ερευνητές εργάζονται για την επιδιόρθωση αυτού.
- Η ευαισθησία του στην οξειδωτική ατμόσφαιρα όταν χρησιμοποιείται ως καταλύτης.
- Επιδεικνύει μερικές τοξικές ιδιότητες.
- Οι οδοντωτές ακμές του γραφενίου μπορούν εύκολα να περάσουν από τις κυτταρικές μεμβράνες και να εισέλθουν στο κύτταρο και να διαταράξουν τις κανονικές λειτουργίες.

	<u>Μέθοδος παραγωγής</u>	<u>Πλεονεκτήματα</u>	<u>Μειονεκτήματα</u>
<b>Από γραφίτη</b>	Μηχανική διάσπαση	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Απλή, ανέξοδη</li> <li>•Μπορεί να χρησιμοποιηθεί με πολλά διαφορετικά υλικά σε στρώσεις</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Πάρα πολύ αναποτελεσματική για τη μαζική παραγωγή</li> <li>•Οι αποδόσεις είναι για λίγες σιβάδες του γραφενίου πολλών στρώσεων</li> <li>•Διαστάσεις περιορίζονται από το μέγεθος του αρχικού κρυστάλλου</li> </ul>
	Απολέπιση υγρής φάσης	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Απλές και ανέξοδες</li> <li>•Ταχύτερη από την μηχανική διάσπαση</li> <li>•Λιγότερο επιβλαβής από ότι η απολέπιση με χημικά</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Διαστάσεις περιορίζουν το μέγεθος του αρχικού κρυστάλλου</li> <li>•Δεν έχει υψηλή απόδοση</li> </ul>
	οξείδιο του γραφίτη / μείωση	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Φτηνός</li> <li>•παραγωγή σε</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Η επεξεργασία υποβαθμίζει τις</li> </ul>

	<u>Μέθοδος παραγωγής</u>	<u>Πλεονεκτήματα</u>	<u>Μειονεκτήματα</u>
	φθορίου	βιομηχανική κλίμακα  •Αναγώγιμο σε RGO (μειωμένο οξειδίο του γραφενίου)  •Επιτρέπει την επέκταση της χημεία στο γραφένιο	ηλεκτρονικές ιδιότητες  •Δεν είναι εντελώς αναστρέψιμες  •Οι διαστάσεις περιορίζουν το μέγεθος του αρχικού κρυστάλλου
	Παρεμβολή ένωσης απολέπισης	•Καθαρότερη από την παραγωγή και τη μείωση GO(οξειδίο του γραφενίου)  •Η απολέπιση είναι πολύ αποτελεσματική	•Απαιτεί ειδικές τεχνικές επεξεργασίας  •Οι διαστάσεις περιορίζουν το μέγεθος του αρχικού κρυστάλλου
<b>Όχι από γραφίτη</b>	Αποσύνθεση επιταξιακού καρβιδίου του πυριτίου	• Μεγάλη περιοχή μονών και πολλών επιφανειών γραφενίου  •Ανάπτυξη απευθείας στο μονωτικό υπόστρωμα  •Εύκολα μεταβιβάσιμα σε αυθαίρετες υποστρώματα	•Απαιτεί εξειδικευμένο εξοπλισμό και συσκευές  •Πολύ ακριβό για την παραγωγή  •Ενιαίο μέγεθος των κρυστάλλων περιορίζεται σε SiC επίπεδη περιοχή
	Ανάπτυξη με μέθοδο CVD (χημική εναπόθεση ατμών)	•Αυθαίρετα μεγάλη περιοχή γραφενίου  •Αυτοπεριοριζόμενα σε μονά ή πολλά στρώματα  •Μεγάλη αύξηση ενιαίου κρύσταλλου  •Εύκολα μεταβιβάσιμα σε αυθαίρετα υποστρώματα	•Ακόμα πιο ακριβό σε σύγκριση με το GO  •Μεταφορά μπορεί να μολύνει και να καταστρέψει το φύλλο του γραφενίου
	Bottom-up χημική σύνθεση	•Ατομικά ακριβείς  •Απλή χημική διεργασία	•Πολύ χαμηλή απόδοση  •Το πεδίο είναι πάρα πολύ νέο για σίγουρες προβλέψεις

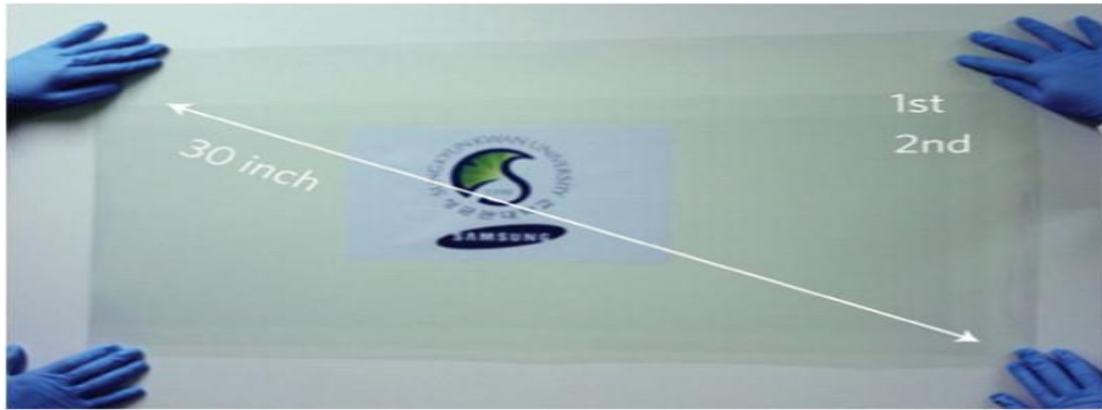
Πίνακας 1 Σύγκριση των διαφορετικών μεθόδων παραγωγής γραφενίου. [1.23]

- ❖ Στις παρακάτω Εικόνες βλέπουμε μεθόδους παραγωγής γραφενίου που αναφέρονται και στον Πίνακα 1.



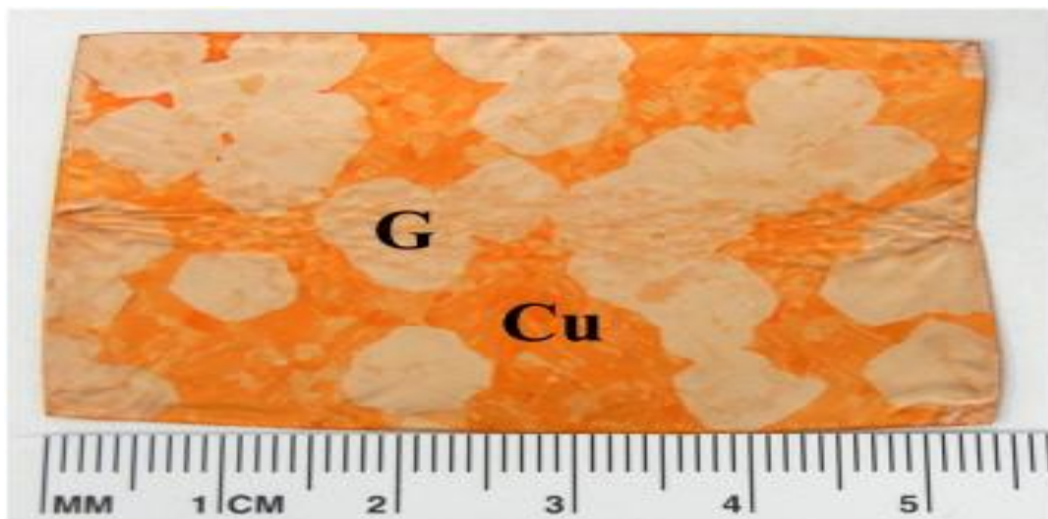
Εικόνα 1.6 Στάδια διεργασίας για την απόκτηση γραφενίου από οξειδίο γραφίτη.[1.24]

Στην Εικόνα 1.6 (a) παρουσιάζεται μια τεχνική ομοιόμορφης επικάλυψης ( Spin-coating) που χρησιμοποιείται στην απόθεση του οξειδίου του γραφενίου σε μια επιφάνεια. Επίσης, στο (b) απεικονίζεται μια εικόνα μικροσκοπίας ατομικής δύναμης AFM (Atomic force microscopy) λεπτής μεμβράνη που είναι επικαλυμμένη από οξειδίο του γραφενίου και στο (c) μια εικόνα οπτικής μικροσκοπίας μιας επίπεδης ταινίας οξειδίου του γραφενίου και στο (d) μια ελεύθερη μεμβράνη οξειδίου του γραφενίου που είναι έτοιμη για μεταφορά σε ασταθή υπόστρωμα.



**Εικόνα 1.7 Δύο περίπου 30 ίντσα (75 cm) φύλλα γραφενίου από την μέθοδο CVD (χημικής εναπόθεσης ατμών).[1.25]**

Μετά την φρενίτιδα του γραφενίου που ξεκίνησε το 2004-2005, πολλοί ερευνητές εργάστηκαν για να βελτιώσουν τη μέθοδο CVD. Μια σημαντική ανακάλυψη ήρθε το 2009, όταν ανακαλύφθηκαν συνθήκες της CVD μεθόδου, όπου η ανάπτυξη του γραφενίου σε χαλκό ήταν περιορισμένη σε ένα ενιαίο στρώμα, έτσι ώστε πολύ μεγάλα φύλλα (μήκος πλευράς  $\approx 75$  εκατοστά) του γραφενίου μονής στρώσης να μπορούν να αναπτυχθούν. Αυτό διακρίνεται και στην **Εικόνα 1.7**. Επίσης ένα ενιαίο μέγεθος κρυστάλλου αυξήθηκε από επιστήμονες από τον Ιανουάριο του 2014, που ήταν ο μεγαλύτερος δηλωθέν ενιαίος κρυστάλλος γραφενίου και είναι περίπου 1 cm σε διάμετρο. Μπορούμε να το δούμε και στην **Εικόνα 1.8**.



**Εικόνα 1.8 Οπτική μικροσκοπία 1 cm ενιαίου κρυστάλλου γραφενίου. [1.26]**

## Κεφάλαιο 2: Τρανζίστορ Γραφενίου για την μείωση κατανάλωσης ενέργειας

### 2.1 Τρανζίστορ επίδρασης πεδίου και συστήματος ανίχνευσης βασισμένο σε CVD γραφενίου για την ρύθμιση μεταφοράς ηλεκτρικού φορτίου.

Ως ενδιαφέρον πεδίο, οι εφαρμογές της βιοχημείας που βασίζονται σε αισθητήρες γραφενίου έχουν διερευνηθεί χρησιμοποιώντας την αλληλεπίδραση των χημικών και βιολογικών ειδών σε ανέπαφες ή χρησιμοποιημένες επιφάνειες γραφενίου. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των βιομορίων ή των απορροφημένων βιομορίων σε επιφάνειες γραφενίου θα μπορούσαν να ρυθμίζουν τη μεταφορά ηλεκτρικού φορτίου μέσω αλλαγών των συγκεντρώσεων του μεταφορέα και της κινητικότητας του μεταφορέα. Για το λόγο αυτό, έχουν αναφερθεί διάφορες θεωρητικές και πειραματικές έρευνες που περιλαμβάνουν λύσεις με τρανζίστορ γραφενίου επίδρασης πεδίου (FETs), στα οποία τα αγώγιμα κανάλια διαμορφώνονται με την εφαρμογή μιας θύρας δυναμικού μέσω ηλεκτρολύτη, που έχουν αναφερθεί για την ανίχνευση του PH και κυτταρικών δραστηριοτήτων ανίχνευσης. [2.1] Από τις μεγάλες ταινίες γραφενίου σε καλλιεργούμενη έκταση με χημική εναπόθεση ατμών εμφανίζουν καλύτερη αναπαραγωγικότητα σε σχέση με τη χημική μέθοδο απολέπισης και μηχανικής απολέπισης, με αποτέλεσμα οι διαδικασίες CVD να είναι πιο ευνοϊκές για την κατασκευή τρανζίστορ γραφενίου επίδρασης πεδίου.

Υπάρχουν αρκετοί περιορισμοί στην κατασκευή τρανζίστορ γραφενίου επίδρασης πεδίου και του συστήματος ανίχνευσης που έχουν εντοπιστεί σε διάφορα εργαστήρια. Πρώτον, η ανάπτυξη των ηλεκτρονικών ειδών με βάση το γραφένιο περιορίζεται από την ποιότητα των επαφών μεταξύ του γραφενίου και των ηλεκτροδίων οι οποίες μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά την μεταφορά των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων των συσκευών. Δεύτερον, ενώ το ηλεκτρόδιο Ag/AgCl (ηλεκτρόδιο αργύρου) δημιουργήθηκε γενικά ως ηλεκτρόδιο θύρας σε τρανζίστορ γραφενίου για την σταθερή τάση της θύρας, παρατηρείται ότι δεν είναι και πολύ κατάλληλο για την ένταξη σε τρανζίστορ για την πρακτική εφαρμογή. [2.2]

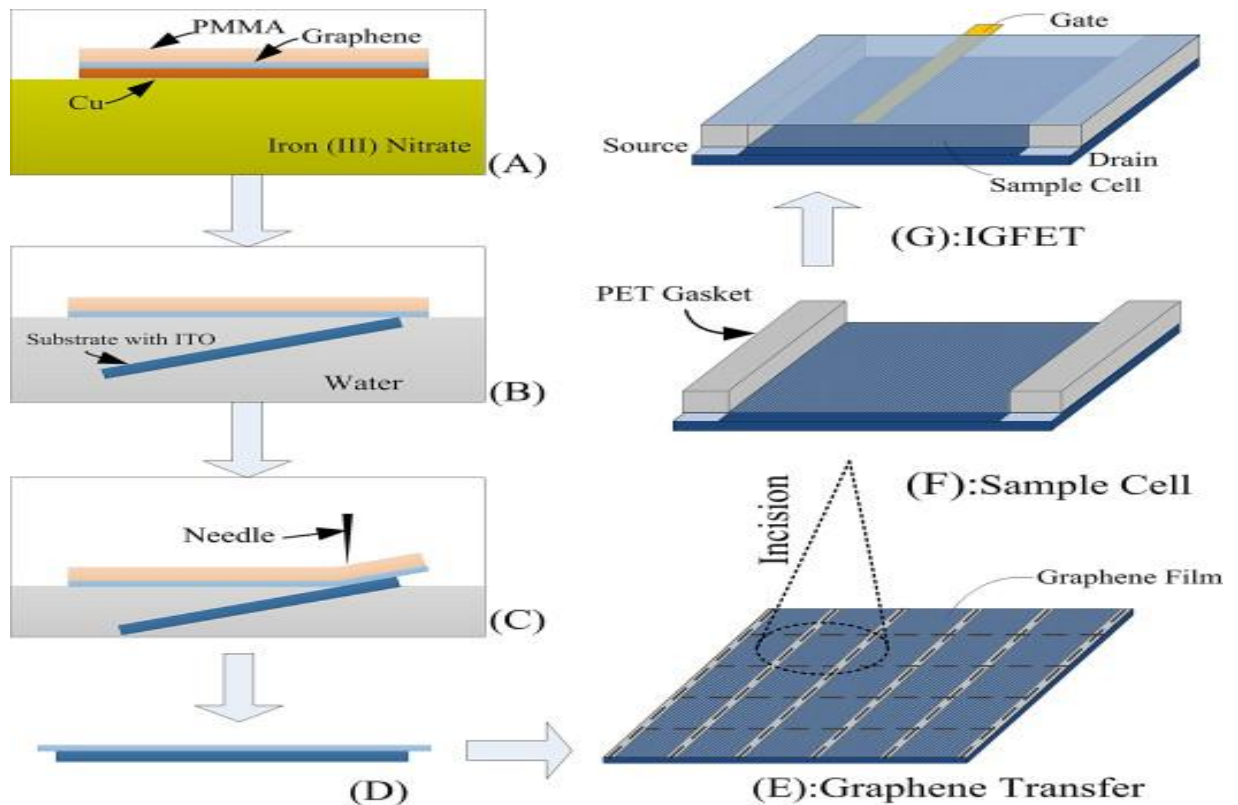
Στην παρούσα μελέτη παρουσιάζεται η κατασκευή, ενός ολοκληρωμένου τρανζίστορ γραφενίου επίδρασης πεδίου (IGFETs: Integrated Graphene FETs), στο οποίο ενσωματώθηκε ένα επίπεδο φύλλο χρυσού για ηλεκτρόδιο θύρας. Το επίπεδο φύλλο χρυσού ως ηλεκτρόδιο θύρας, στη συνέχεια ενσωματώνεται με τρανζίστορ γραφενίου επίδρασης πεδίου και συνδέονται με μια ρυθμιζόμενη σταθερή πηγή τάσης η οποία ήταν για να δημιουργηθεί ένα σταθερό ηλεκτρικό πεδίο μεταξύ της θύρας και του γραφενίου για να διαμορφωθεί η αγωγιμότητα του καναλιού. Μέσω αυτής της διεργασίας, η αντίσταση επαφής μεταξύ γραφενίου και ηλεκτροδίων που προκλήθηκαν από τη διαδικασία της χημικής απόθεσης ατμών σχεδόν εξαλείφθηκε. [2.3]



Σε αυτή τη μελέτη, η τριφωσφορική αδενοσίνη (ATP-Adenosine triphosphate: σημαντικό μόριο που ρυθμίζει πολλές βιολογικές λειτουργίες σε διάφορες κυψέλες) αποτελεί ένα μοντέλο ηλεκτρολύτη για να ελέγχει την απόδοση των IGFETs. Γενικά, οι συγκεντρώσεις ATP σε διάφορες κυψέλες θα είναι σε περιεκτικότητα της τάξης του micromole περίπου και η ανίχνευσή του γίνεται με φθορισμό και ηλεκτρικές μεθόδους αντίστοιχα. Η ισοδύναμη αντίσταση των FETs έδειξε μια καλή συσχέτιση με τις συγκεντρώσεις ATP που κυμαίνονταν από 10 pM έως 10 μM. [2.4]

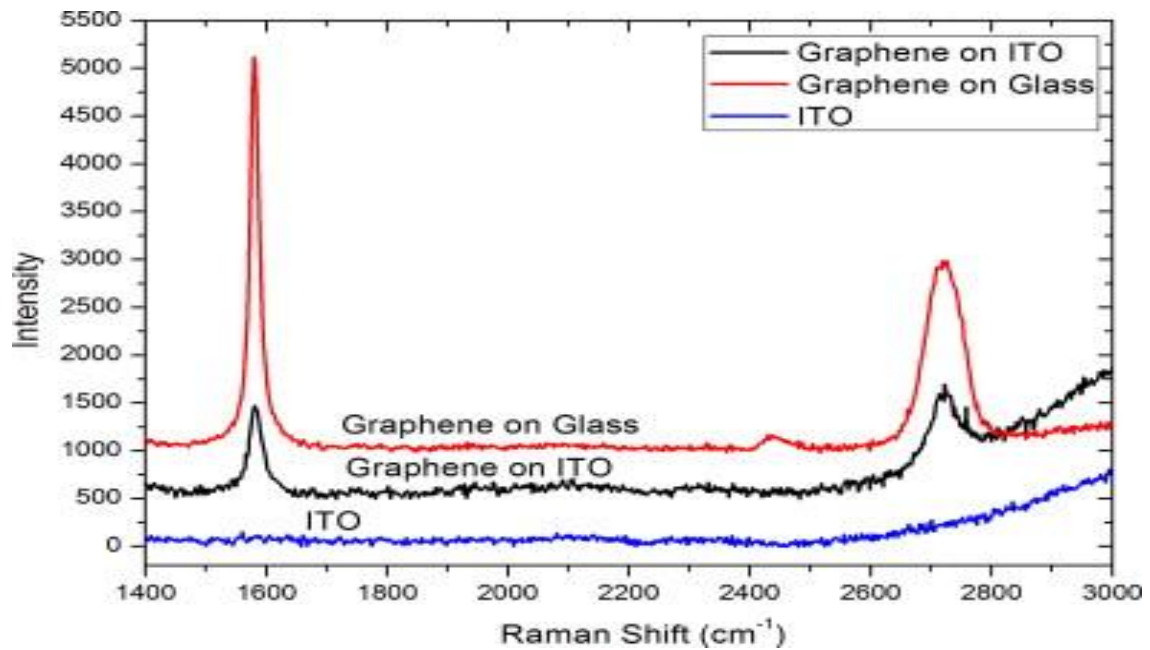
Η προετοιμασία και μεταφορά του γραφενίου με τη μέθοδο CVD σε ταινία γραφενίου κλίμακας εκατοστού (100 mm × 100 mm) που αναπτύχθηκε χρησιμοποιώντας την μέθοδο αυτή σύμφωνα με διάφορες πειραματικές έρευνες που έχουν γίνει, φαίνεται στην **Εικόνα 2.1** από το (A έως το G). Το πολυ μεθακρυλικό πολυμεθύλιο (PMMA-PolyMethylMethacrylate: είναι ένα διαφανές θερμοπλαστικό που χρησιμοποιείται συχνά σε μορφή φύλλου ως ελαφριά ή ανθεκτική στη θραύση εναλλακτική λύση σε γυαλί) σε αναλογία 20 mg/mL επικαλύφθηκε διά περιστροφής με φύλλα γραφενίου / χαλκού στις 4000 rpm για 30s και ξηραίνεται υπό κενό. Ο χαλκός χαραχθηκε με διάλυμα νιτρικού σιδήρου (0.05g / mL σε νερό), και η ταινία γραφενίου/PMMA εισήχθη στην επιφάνεια του διαλύματος.[2.5]

Μετά την πλύση της ταινίας γραφενίου/PMMA με απιονισμένο νερό, το γυάλινο υπόστρωμα με ηλεκτρόδιο ITO (Indium Tin Oxide - οξειδίο ινδίου του κασσιτέρου: είναι μια τριαδική σύνθεση του ινδίου, κασσιτέρου και οξυγόνο σε διάφορες αναλογίες) τοποθετήθηκε στο νερό ακριβώς κάτω από την πλωτή ταινία γραφενίου/PMMA.[2.6-2.8] Το νερό αναρροφάται με τη χρήση μίας σύριγγας για να μειώσει την ταινία γραφενίου/PMMA πάνω στο γυάλινο υπόστρωμα. Δεδομένου ότι το μέγεθος της πλωτής ταινίας ήταν μεγαλύτερο από το γυάλινο υπόστρωμα, έτσι το γυάλινο υπόστρωμα θα καλύπτεται πλήρως από την πλωτή ταινία χωρίς την ανάγκη να τοποθετηθεί με ακρίβεια. Μετά τη ξήρανση υπό κενό επί 3 ώρες, το υπόστρωμα με ταινία γραφενίου/PMMA θερμάνθηκε στους 180 °C στον αέρα για πάνω από 30 λεπτά για να καταστεί δυνατή η επιπεδοποίηση της ταινίας γραφενίου επί του υποστρώματος και για την πλήρη απομάκρυνση του νερού. [2.9] Μέσω αυτής της μεθόδου, το ηλεκτρόδιο ITO επί γυάλινου υποστρώματος έρχεται σε άμεση επαφή με το φύλλο γραφενίου χωρίς υπολείμματα PMMA, όπως κάλλιστα διακρίνουμε στην **Εικόνα 2.1 (D)**. Η σχηματική απεικόνιση της κατασκευής του IGFET παρατίθεται στην **Εικόνα 2.1 (E-G)**. [2.10]



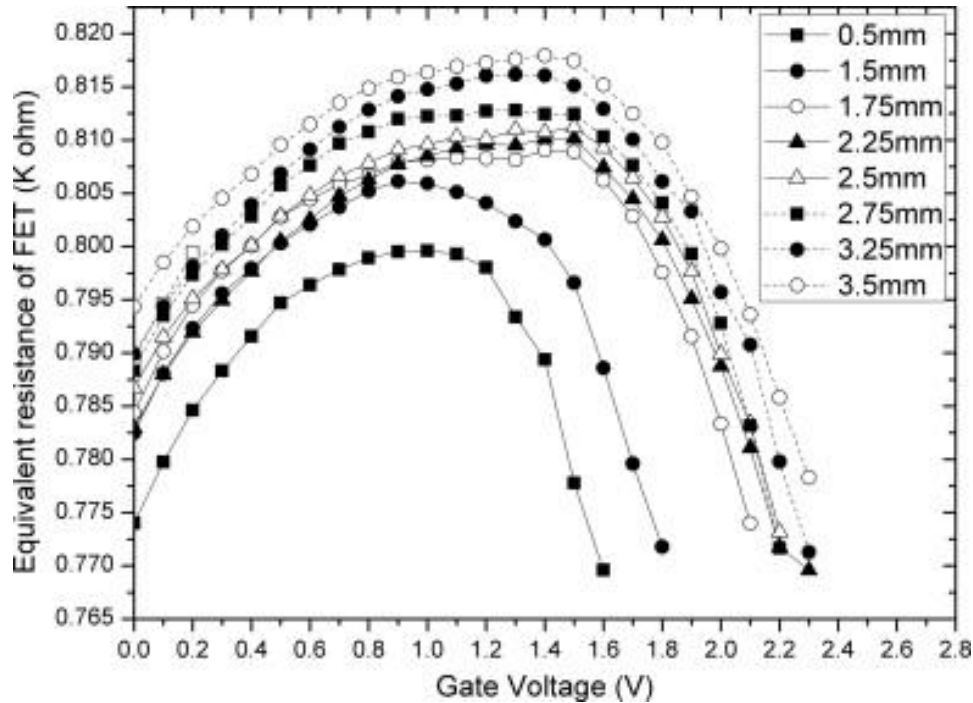
**Εικόνα 2.1 Σχηματική μεταφορά της κατασκευής τρανζίστορ γραφενίου επίδρασης πεδίου.[2.11]**

Στην **Εικόνα 2.2** παρουσιάζονται τα φάσματα Raman του γραφενίου σε ηλεκτρόδια ITO (Indium Tin Oxide - Οξειδίο Ινδίου του Κασσιτέρου), το γραφένιο σε γυάλινο υπόστρωμα και το ITO αντίστοιχα. Τα φάσματα Raman του γραφενίου σε γυαλί παρουσιάζουν τρεις κορυφές, περιλαμβάνοντας την ζώνη-D στα 1360,8 nm, της ζώνης-G στα 1578,8 nm και την ζώνη-2D στα 2722,4 nm. Η αναλογία  $I_{2D} / I_G$  της έντασης στην ζώνη-2D και στην ζώνη-G έδειξε ότι το μεταφερόμενο γραφένιο ήταν πολυστρωματικό. Η ζώνη-D στα  $1360,8 \text{ cm}^{-1}$  παρουσίασε ότι ορισμένες ατέλειες που μπορούν να εισαχθούν στο γραφένιο κατά την παρασκευή και τη μεταφορά του γραφενίου. Η ζώνη-G υποδεικνύει τη σειρά και την καθαρότητα του γραφενίου και η ζώνη-2D είναι η χαρακτηριστική κορυφή της δομής του γραφενίου. Από τα φάσματα Raman του γραφενίου σε υπόστρωμα ITO, μπορεί να φανεί ότι η ένταση της ζώνης-G και της ζώνης-2D μειώθηκαν. Επίσης, η μεμβράνη από γραφένιο μεταφέρθηκε και κάλυψε την επιφάνεια των ηλεκτροδίων ITO.[2.12]



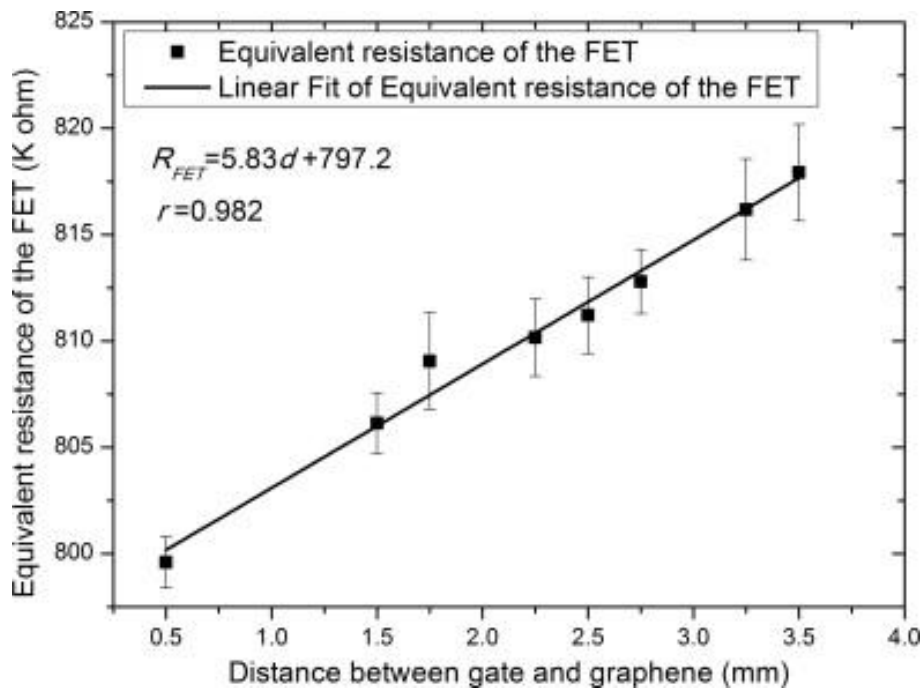
**Εικόνα 2.2 Φάσματα Raman του γραφενίου σε ηλεκτρόδια ITO, το γραφένιο σε γυάλινο υπόστρωμα και ITO αντίστοιχα. [2.13]**

Επιπλέον, σύμφωνα πειραματικά στάδια που έχουν πραγματοποιηθεί, μελετήθηκαν οι επιδράσεις των αποστάσεων μεταξύ του ηλεκτροδίου της πύλης και της μεμβράνης του γραφενίου για την επαλήθευση των επιπτώσεων της έντασης ηλεκτρικού πεδίου με τα δυναμικά της σταθερής πύλης. Το γυάλινο υπόστρωμα με γραφένιο στερεώθηκε στη μία πλευρά ενός μικρομέτρου και το επίπεδο ηλεκτρόδιο πύλης Au στην άλλη πλευρά. Οι αποστάσεις ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο πύλης και το γραφένιο άλλαξαν από ~ 0,5 mm σε 3,5 mm ρυθμίζοντας το μικρόμετρο. Οι αποστάσεις μεταξύ του φύλλου γραφενίου και του ηλεκτροδίου πύλης διαβάζονται από το μικρόμετρο και οι ισοδύναμες αντιστάσεις του IGFET ανιχνεύονται ταυτόχρονα. Οι αντίστοιχες αντιστάσεις των FET με διαφορετικές τάσεις πύλης και αποστάσεις μεταξύ των πλακών παρουσιάζονται στην **Εικόνα 2.3**. [2.14]



**Εικόνα 2.3** Ισοδύναμες αντιστάσεις των FETs με διαφορετική τάση πύλης και απόσταση μεταξύ των πλακών. [2.15]

Στην **Εικόνα 2.3** απεικονίζεται ότι οι ισοδύναμες αντιστάσεις παρουσιάζουν τυπικά αμφιπολικά χαρακτηριστικά όταν σταθεροποιείται η απόσταση μεταξύ των πλακών. Οι αντίστοιχες αντιστάσεις αυξήθηκαν με την αύξηση των αποστάσεων μεταξύ της πύλης και της πλάκας γραφενίου υπό συνθήκες σταθερών δυναμικών πύλης. Η σχέση μεταξύ των μέγιστων ισοδύναμων αντιστάσεων και των αποστάσεων των πλακών φαίνεται στην **Εικόνα 2.4**, όπου  $R_{FET}$  ήταν ισοδύναμη αντίσταση και  $d$  ήταν αποστάσεις μεταξύ πύλης και γραφενίου. [2.16]



**Εικόνα 2.4 Σχέση μεταξύ των μέγιστων ισοδύναμων αντιστάσεων και των αποστάσεων των πλακών.** [2.17]

Λαμβάνοντας υπόψη ότι το ηλεκτρόδιο πύλης και το φύλλο γραφενίου είναι και οι δύο πλάκες (both plates), τα FETs μπορούσαν να ληφθούν ως ένας τυπικός πυκνωτής πλάκας. Συνεπώς, η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου στον πυκνωτή της πλάκας (plate capacitor) μπορεί να προσδιοριστεί ως:[2.18]

$$E = \frac{U}{d}$$

όπου, E ήταν η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου, U ήταν η τάση μεταξύ των πλακών και d είναι η απόσταση μεταξύ των πλακών. Δεδομένου ότι η τάση της θύρας έχει σταθερή τιμή, η αγωγιμότητα των FETs του γραφενίου θα μπορούσε να ρυθμίζεται με την αύξηση της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου. Επιπλέον το πάχος του αγωγίμου καναλιού που σχηματίστηκε από την αλληλεπίδραση μεταξύ του γραφενίου και του ηλεκτρολύτη αυξήθηκε με την αύξηση του ηλεκτρικού πεδίου.

Ανακεφαλαιώνοντας, σε αυτή τη μελέτη κατασκευάστηκε ένα ολοκληρωμένο τρανζίστορ γραφενίου επίδρασης πεδίου (FETs) όπου βασίζεται σε CVD γραφενίου. Προκειμένου να μειωθεί η αντίσταση επαφής μεταξύ του γραφενίου και των ηλεκτροδίων που προκαλούνται από τα υπολείμματα PMMA, η ανάπτυξη ταινιών γραφενίου με CVD μεταφέρθηκαν διπλωμένα σε ένα γυάλινο υπόστρωμα με ηλεκτρόδια ITO. Ένα ηλεκτρόδιο χρυσού (Au) ενσωματώθηκε με FETs γραφενίου ως ηλεκτρόδιο θύρας για τον εύκολο χειρισμό. Σύμφωνα με πειραματικά αποτελέσματα που έχουν πραγματοποιηθεί η απόδοση των FETs γραφενίου συνδέθηκε με το πλάτος των αγωγίμων καναλιών, την ένταση ηλεκτρικού πεδίου και την συγκέντρωση των μορίων σε ηλεκτρολύτη. Στην μελέτη αυτή, τονίζεται η κατασκευή ολοκληρωμένων τρανζίστορ επίδρασης πεδίου βασισμένο σε CVD γραφενίου για την ρύθμιση μεταφοράς ηλεκτρικού φορτίου με τα FETs γραφενίου.[2.19]

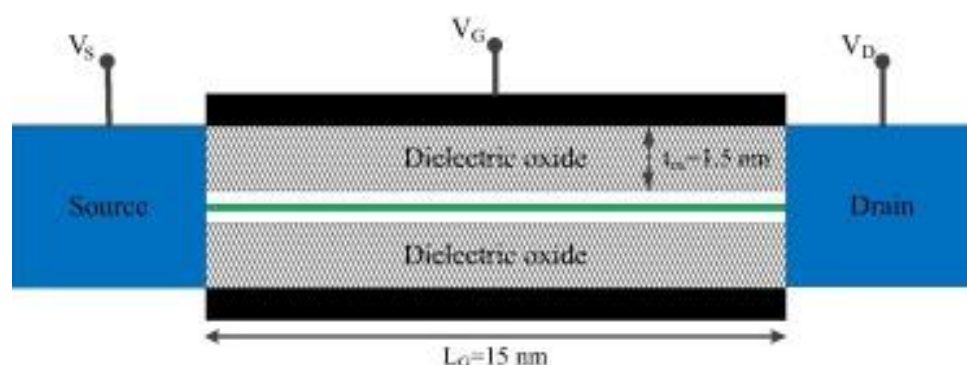
## 2.2 Τρανζίστορ γραφενίου επίδρασης πεδίου διπλής πύλης επιτυγχάνει υψηλή απόδοση ενέργειας στην αναλογία on/off.

Η εφαρμογή των διηλεκτρικών πύλης υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς-κ (high-κ dielectrics: χρησιμοποιούνται σε διαδικασίες κατασκευής ημιαγωγών όπου χρησιμοποιούνται συνήθως για να αντικαταστήσουν ένα διηλεκτρικό πύλης διοξειδίου πυριτίου ή άλλο διηλεκτρικό στρώμα μιας συσκευής) είναι μια αναπόφευκτη απαίτηση να συνεχιστεί η ιστορική εξέλιξη κλιμάκωσης της απόδοσης τους. Πρόσφατα, τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά μεταφοράς του FET γραφενίου σε ένα υπόστρωμα νιτρίδιο του αλουμινίου (AlN), παρά τα άλλα κοινά διηλεκτρικά υλικά υποδεικνύουν σημαντική βελτίωση της κινητικότητας του φορέα. Το γραφένιο μελετάται ευρέως ως ένα εναλλακτικό υλικό καναλιών για τα μελλοντικά Τρανζίστορ επίδρασης πεδίου ημιαγωγού μεταλλικού οξειδίου, MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) λόγω των ελπιδοφόρων ηλεκτρονικών, οπτικών και μηχανικών ιδιοτήτων του.[2.20]

Η υψηλή κινητικότητα στο γραφένιο προκύπτει από το γεγονός ότι τα ηλεκτρόνια σε αυτή τη δομή συμπεριφέρονται ως άκαμπτα φερμιόνια (fermion: είναι ένα στοιχειώδες σωματίδιο, όπως το ηλεκτρόνιο, ή μπορεί να είναι ένα σύνθετο σωματίδιο, όπως το πρωτόνιο) και παρουσιάζουν μια μακρά μέση ελεύθερη διαδρομή. Δυστυχώς, η απουσία ενός ενεργειακού χάσματος (ενεργειακό χάσμα: είναι ένα εύρος ενέργειας σε ένα στερεό όπου δεν υπάρχουν καταστάσεις ηλεκτρονίων) περιορίζει ιδιαίτερα τις εφαρμογές των τρανζίστορ. Υπάρχουν διάφοροι τρόποι για την επαγωγή ενός ενεργειακού χάσματος σε ένα γραφένιο που περιλαμβάνει το σχεδιασμό μερικών φύλλων γραφενίου πλάτους nm και τη χρήση ειδικών υποστρωμάτων. Ο πλευρικός περιορισμός με τη χάραξη του φύλλου γραφενίου σε στενές λωρίδες, που ονομάζεται GNRs (Graphene Nanoribbons), μπορεί να ανοίξει ένα ενεργειακό χάσμα. Το μέγεθος του ενεργειακού χάσματος είναι αντιστρόφως ανάλογο του πλάτους της ταινίας.[2.21]

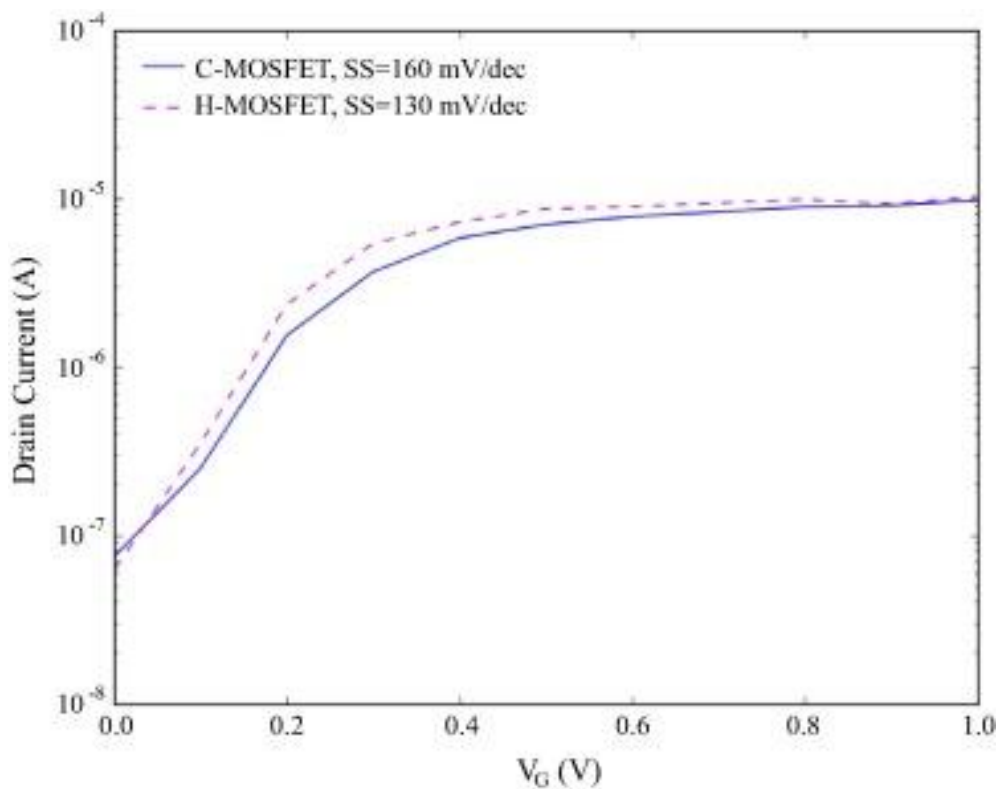
Τα MOSFET δείχνουν μια υψηλή αναλογία on-off, μεγάλη ισχύ ρεύματος, καλύτερη διαπερατότητα, αγωγιμότητα εξόδου (output conductance) και συμπεριφορά μεταγωγής (switching behavior) είναι μερικά πλεονεκτήματα που έχουν αποδειχθεί. Το νιτρίδιο του αλουμινίου (AlN) είναι ένα ελκυστικό υποψήφιο οξείδιο για το επιταξιακό υπόστρωμα γραφενίου (EG: Epitaxial Graphene) λόγω της αναμενόμενης μειωμένης φωτονικής διασποράς (phonon scattering: τα φωνόνια μπορούν να διασκορπιστούν μέσω διαφόρων μηχανισμών καθώς ταξιδεύουν μέσα στο υλικό) στο στρώμα EG. Επίσης, οι λεπτές ταινίες AlN είναι οικονομικά αποδοτικές, για μεγάλη κλίμακα παραγωγής και εύκολες να κατασκευαστούν με καλή επαναληψιμότητα και ομοιομορφία. Έτσι, παρουσιάζεται ένα νέο τρανζίστορ επίδρασης πεδίου διπλής πύλης (Double-Gate GNR-FET: Graphene Nanoribbon Field Effect Transistor) σε ένα διηλεκτρικό υποστρώματα AlN.[2.22]

Στην **Εικόνα 2.5** απεικονίζεται η δομή της συσκευής Double-Gate GNFET όπου οι επαφές της πηγής και της εκροής κατασκευάζονται από τις προεκτάσεις του καναλιού GNR. Οι περιοχές της πηγής και της αποστράγγισης επικαλύπτονται ομοιόμορφα με μία συγκέντρωση ενίσχυσης επί ενός ατόμου άνθρακα. Το υλικό του καναλιού αποτελείται από μήκος 15 nm και άκρα GNR (A-GNR: Armchair-GNR) μήκους 12nm, τα οποία είναι διπλωμένα το ένα πάνω στο άλλο με διηλεκτρικά στρώματα. Προκειμένου να εξεταστεί η απόδοση του AlN σαν οξειδίο πύλης στη συμβατική συσκευή MOSFET, αντικαθίστανται τα διηλεκτρικά στρώματα SiO<sub>2</sub> πλάτους 1.5 nm ( $\kappa = 3.9$ ) από επιταξιακά στρώματα AlN πλάτους 1.5 nm ( $\kappa = 9.14$ ).[2.23]



**Εικόνα 2.5 Δομή συσκευής Double-Gate GNFET.** [2.24]

Η επίδραση των διηλεκτρικών πύλης υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς- $\kappa$  σε ορισμένες σημαντικές παραμέτρους των τρανζίστορ παρουσιάζεται μέσω διαγραμμάτων στις παρακάτω εικόνες. Στην **Εικόνα 2.6**, τα χαρακτηριστικά  $I_D - V_G$  έχουν συγκριθεί σε  $V_{DS} = 0,5 V$ . Οι περιοχές λειτουργίας του τρανζίστορ χωρίζονται σε τρεις τομείς. Αρχικά, η περιοχή κοντά στο μηδενικό δυναμικό πόλωσης δείχνει ότι το off ρεύμα(off current) μειώνεται στη δομή των διηλεκτρικών πύλης υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς- $\kappa$ , ενώ η περιοχή λειτουργίας κοντά στην υψηλό δυναμικό πόλωσης είναι σε αμοιβαία διαφορετικό επίπεδο ρεύματος. Έτσι η δομή των διηλεκτρικών πύλης υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς- $\kappa$  παρέχει υψηλό ρεύμα λόγω του καλύτερου ελέγχου πύλης πάνω από το κανάλι. Αυτό οδηγεί σε υψηλότερη απόδοση στην αναλογία ρεύματος  $I_{on}/I_{off}$ , όπως παρουσιάζεται και στην **Εικόνα 2.7**. Η προτεινόμενη δομή αντιπροσωπεύει την υψηλότερη συγκέντρωση ρεύματος και τα χαμηλότερα ρεύματα διαρροής σε σύγκριση με το συμβατικό ρεύμα διαρροής του υποστρώματος SiO<sub>2</sub>. Επίσης αποκαλύπτεται μια καλύτερη μετάβαση από την off περιοχή στην on περιοχή για την διηλεκτρική πύλη υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς- $\kappa$  MOSFET. Επίσης, όπως φαίνεται στην **Εικόνα 2.6**, το διάγραμμα C-MOSFET (subthreshold swing-SS) έχει περίπου 20% μείωση στην κλίση του (degradation), όταν το διηλεκτρικό πύλης υψηλής-διηλεκτρικής σταθεράς- $\kappa$  αντικαθίσταται ως το οξειδίο της πύλης. [2.25-2.26]

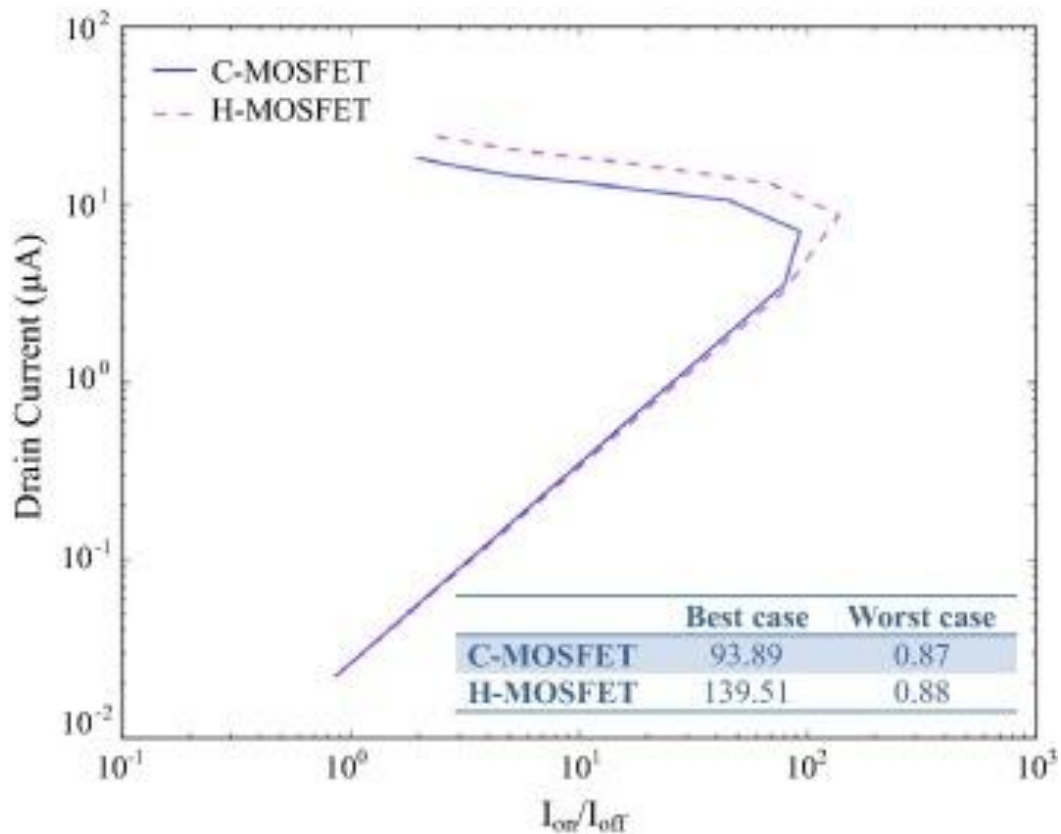


**Εικόνα 2.6 Χαρακτηριστικά  $I_D - V_G$  των προσομοιωμένων δομών συσκευής.**  
[2.27]

Επιπλέον, οι ονομασίες των C-MOSFET και H-MOSFET που φαίνονται στις **Εικόνες 2.6,2.7** είναι συντομογραφίες για το συμβατικό  $\text{SiO}_2$  με βάση MOSFET και για την διηλεκτρική πύλη υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς-κ MOSFET, αντίστοιχα.

Γενικά, μια συσκευή με τον σχετικά ισχυρό έλεγχο πύλης του δυναμικού του καναλιού είναι πιο ευνοϊκή στα τρανζίστορ μικρού διαύλου. Η χρήση των διηλεκτρικών πύλης υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς-κ στην δομή MOSFET με διπλή πύλη παρέχει ένα ισχυρό ηλεκτρικό πεδίο κοντά στην επιφάνεια GNR με αποτέλεσμα τον καλύτερο έλεγχο της πύλης. [2.28]





**Εικόνα 2.7 Αναλογία  $I_{on}$  έναντι  $I_{on}/I_{off}$  για τις δομές C-MOSFET και H-MOSFET που παρουσιάζεται στην λογαριθμική κλίμακα, μαζί με τις καλύτερες και χειρότερες περιπτώσεις της προκύπτουσας αναλογίας. [2.29]**

Συνοψίζοντας , ένα νέο τρανζίστορ επίδρασης πεδίου διπλής πύλης (Double-Gate GNR-FET) με υπόστρωμα AlN παρουσιάστηκε στην ενότητα αυτή. Στο ίδιο δυναμικό πόλωσης και συχνότητας, το MOSFET πάνω σε υπόστρωμα AlN παρέχει υψηλότερο επιτεύξιμο λόγο on/off, μεγάλη ισχύ ρεύματος, καλύτερη διαπερατότητα, αγωγιμότητα εξόδου και συμπεριφορά μεταγωγής. Αυτά τα πλεονεκτήματα καθιστούν την διηλεκτρική πύλη υψηλής-κ MOSFET υποσχόμενο υποψήφιο για αναλογικές εφαρμογές υψηλής ταχύτητας και χαμηλής ισχύος για μελλοντικές έρευνες.

### 2.3 Υψηλή απόδοση ηλεκτρονίων σε GFETs και αύξηση αναλογίας on/off πάνω σε εύκαμπτο υπόστρωμα.

Το γραφένιο έχει ενεργά διερευνηθεί ως ένα εύκαμπτο και διαφανές ηλεκτρόδιο ή ένα υλικό για τρανζίστορ γραφενίου επίδρασης πεδίου (GFETs) που κατασκευάζεται σε διάφορα υποστρώματα. Η απόδοση των GFETs που παράγονται σε εύκαμπτα υποστρώματα αποικοδομείται εύκολα με παραμόρφωση, με αποκόλληση και συρρίκνωση κατά τη διάρκεια της κατασκευής της συσκευής.[2.30] Η πολλαπλή θερμική ανόπτηση σε συσκευές γραφενίου, μπορεί να πραγματοποιηθεί χωρίς ζημιές στο εύκαμπτο υπόστρωμα χρησιμοποιώντας ένα άκαμπτο υπόστρωμα στήριξης, επικαλυμμένο με PDMS (poly dimethylsiloxane-πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο: είναι το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο οργανικό πολυμερές με βάση το πυρίτιο και είναι ιδιαίτερα γνωστό για τις ασυνήθιστες ιδιότητες ροής του) , που συγκρατεί το εύκαμπτο υπόστρωμα κατά τη διάρκεια της κατασκευής της συσκευής.

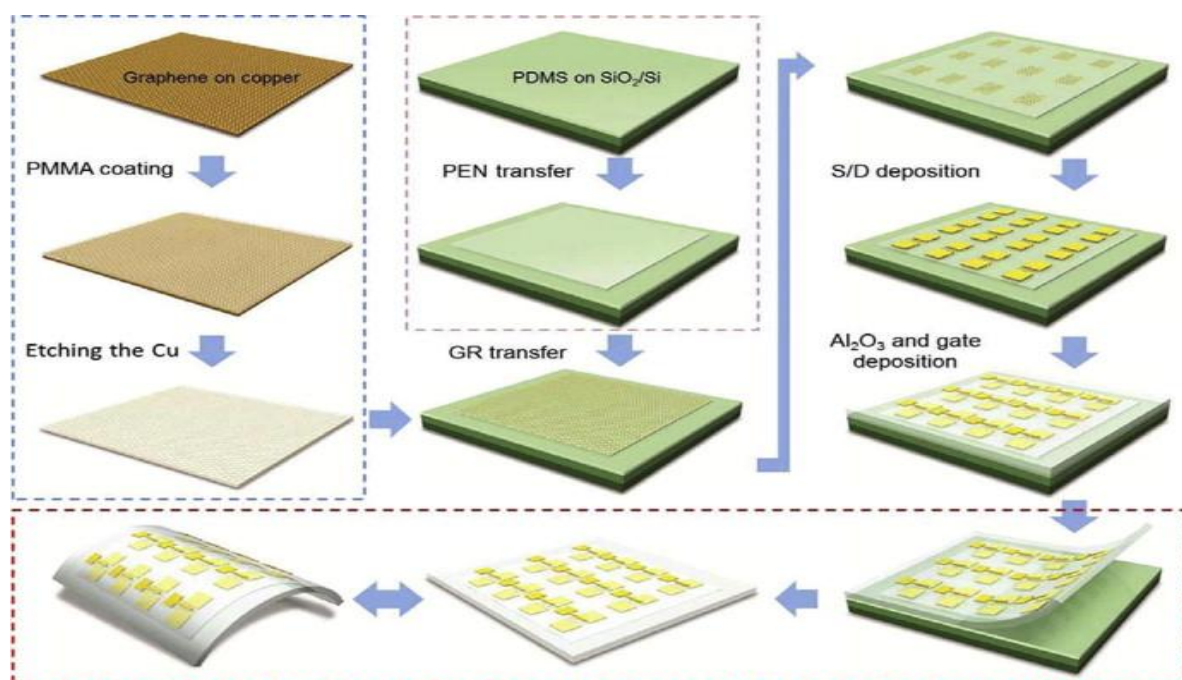
Δεδομένου ότι η επιφάνεια των εύκαμπτων υποστρωμάτων όπως PDMS και PEN (poly ethylene naphthalate-ναφθαλικό πολυαιθυλένιο: είναι ένας πολυεστέρας που χρησιμοποιείται ως υπόστρωμα για εύκαμπτα ολοκληρωμένα κυκλώματα) είναι συνήθως υδρόφοβα, που είναι μία αντίδραση επιφανειακής διαμόρφωσης ομάδας υδροξυλίου (-OH) στο υπόστρωμα του γραφενίου/SiO<sub>2</sub>, το οποίο υποβαθμίζεται από την απόδοση του GFET επί του SiO<sub>2</sub> και μπορεί να ελαχιστοποιηθεί. Ωστόσο, οι τιμές της κινητικότητας των GFETs σε εύκαμπτο υπόστρωμα ήταν τυπικά υποδεέστερη από την κινητικότητα των GFETs επί SiO<sub>2</sub> /Si υποστρώματα τα οποία είναι πάνω από 10.000 cm<sup>2</sup> / Vs .[2.31]

Η προέλευση της κινητικότητας των GFETs επί του εύκαμπτου υποστρώματος δεν έχει ερευνηθεί συστηματικά, αλλά και η ευελιξία των υποστρωμάτων όπως και οι ιδιότητες του υλικού τους μπορεί να προκαλέσουν την αποικοδόμηση κατά την διάρκεια της κατασκευής της συσκευής. Για παράδειγμα, κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας και του χειρισμού είναι δύσκολο να αποφευχθεί η φυσική επίπτωση όπως, κάμψη, συστοφή και παραμόρφωση των εύκαμπτων υποστρωμάτων.[2.32] Επιπλέον, ακόμη και ένα καθάρισμα του εύκαμπτου υποστρώματος είναι δύσκολο, διότι πολλά από τα χημικά που χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό του υποστρώματος πυριτίου δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τα εύκαμπτα υποστρώματα.

Στην μελέτη αυτή, παρουσιάζεται μια μέθοδος κατασκευής συσκευής που μπορεί να ελαχιστοποιήσει τα μειονεκτήματα της επεξεργασίας της συσκευής σε ένα εύκαμπτο υπόστρωμα με τη θέσπιση προσωρινού άκαμπτου υποστρώματος που υποστηρίζει το εύκαμπτο υπόστρωμα. Αυτή η μέθοδος μπορεί να ελαχιστοποιήσει τα πιθανά ζητήματα όπως η παραμόρφωση του γραφενίου και η αποκόλληση από ένα πλαστικό υπόστρωμα κατά τη διάρκεια της πολλαπλής διαδικασίας ανόπτησης. Ως

αποτέλεσμα, η απόδοση των GFETs σε ένα υδρόφοβο και εύκαμπτο υπόστρωμα PEN να βελτιωθεί.[2.33]

Η διαδικασία κατασκευής για GFETs επί ενός υποστρώματος PEN απεικονίζεται στην **Εικόνα 2.8**. Ένα ενιαίο στρώμα ταινίας γραφενίου (SLG: Single Layer Graphene) αναπτύχθηκε από χημική εναπόθεση ατμών (CVD) πάνω σε μια ταινία χαλκού. Αυτή η ταινία SLG επικαλύφθηκε με PMMA (poly methylmethacrylate-μεθακρυλικό πολυμεθύλιο). Στη συνέχεια, η ταινία SLG αποσπάστηκε από το υπόστρωμα χαλκού χρησιμοποιώντας μια εγχάραξη καταλύτη (catalyst etching: είναι η διαδικασία της χρήσης ισχυρών οξέων για την κοπή στα απροσπάτευτα μέρη μιας επιφάνειας) και μια τεχνική εκσκαφή (scooping technique) σε ένα υδατικό υπερθειικό αμμώνιο  $((\text{NH}_4)_2 \text{S}_2 \text{O}_8)$  διάλυμα ( $\sim 0,5 \text{ M}$ ). Το υπόστρωμα PEN συνδέθηκε σε ένα υπόστρωμα  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  επικαλυμμένο με PDMS. Το PDMS ενεργεί ως στρώμα προσκόλλησης για να κρατήσει το υδρόφοβο υπόστρωμα PEN σε ένα υπόστρωμα πυριτίου.[2.34]



**Εικόνα 2.8 Διαδικασία κατασκευής εύκαμπτων GFETs.**[2.35]

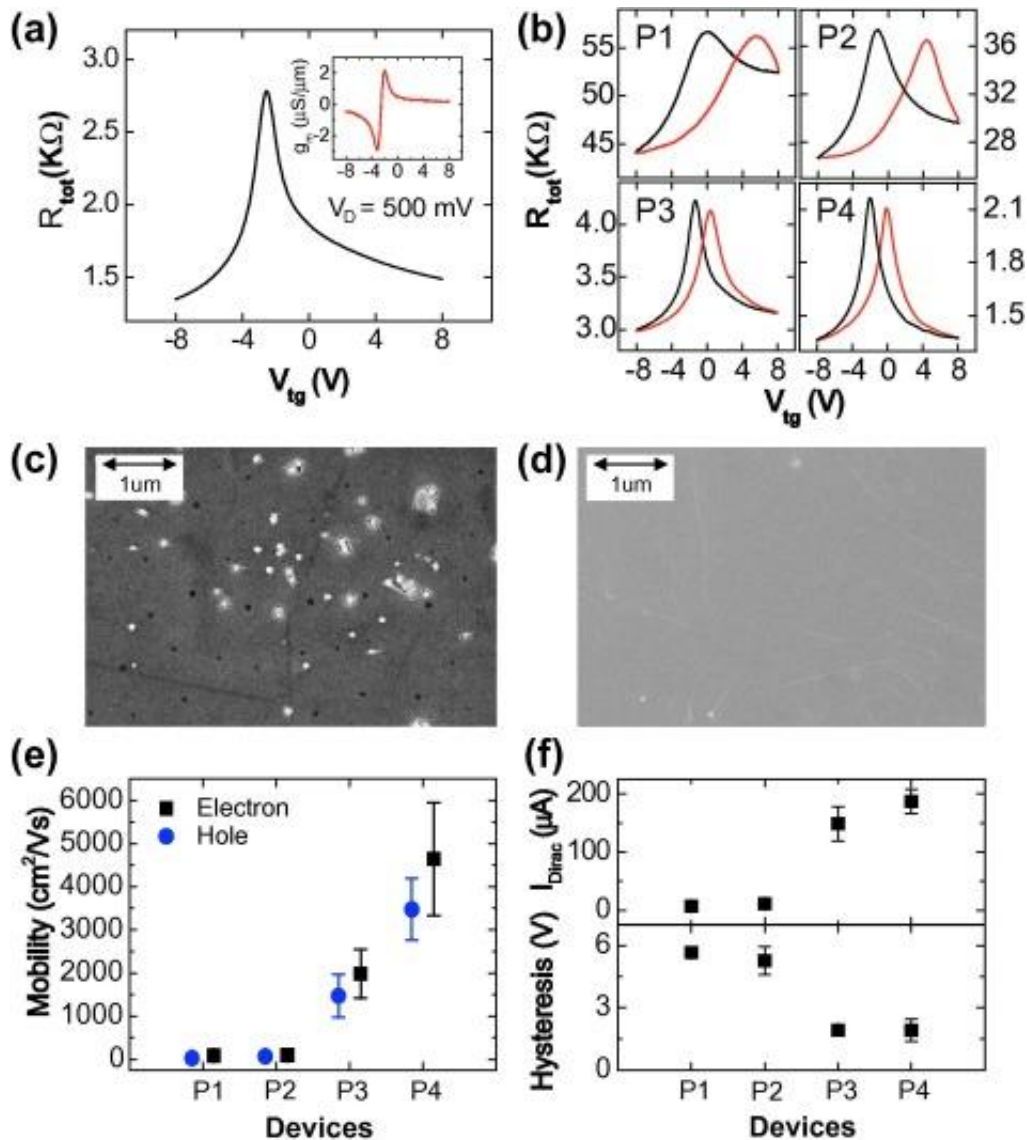
Δεδομένου ότι είναι δύσκολο να είναι καθαρό ένα υγρό υπόστρωμα PEN λόγω προβλημάτων αποκόλλησης, το γραφένιο που συνδέεται με τα υδρόφοβα υποστρώματα PEN καθαρίζεται χρησιμοποιώντας πολλαπλές διεργασίες ανόπτησης μετά τη διαδικασία συγκόλλησης.

Με την ανόπτηση στους  $200^\circ\text{C}$  μειώθηκε αποτελεσματικά το υπόλειμμα του PMMA επειδή το σημείο τήξης του PMMA είναι  $154^\circ\text{C}$  στον αέρα, με καμία φυσική

παραμόρφωση στο στρώμα γραφενίου. Αυτό είναι ένα μοναδικό πλεονέκτημα από άκαμπτο υπόστρωμα διαδικασίας επειδή ένα αυτόνομο υπόστρωμα PEN μπορεί να παραμορφώνεται εύκολα κατά τη διάρκεια της ανόπτησης 200°C. Τέλος, έγινε μια ανόπτηση μετά εναπόθεση (PDA: post-deposition anneal) στους 200°C για μία ώρα σε υψηλό κενό πίεσης ( $10^{-6}$  Torr). Για τις ηλεκτρικές μετρήσεις και για δοκιμές κάμψης, οι συσκευές αποκολλήθηκαν από το υποστρώμα PDMS / SiO<sub>2</sub> / Si. Η συσκευή που χρησιμοποιείται σε αυτή τη μελέτη είχε μια θύρα μήκους και πλάτους 10 και 30μm, αντίστοιχα. Το μέγεθος του υποστρώματος γραφενίου/ PEN είναι 2×2 εκατοστά.[2.36-2.37]

Σύμφωνα με κάποιες πειραματικές έρευνες, παρουσιάζονται στην **Εικόνα 2.9** τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των GFETs σε υπόστρωμα PEN και πόσο συνέβαλλαν στην ενεργειακή απόδοση. Αρχικά στο (a) δείχνει την ολική αντίσταση ( $R_{tot}$ ) έναντι ανώτερης τάσης πύλης (top gate) ( $V_{tg}$ ) ενός GFET πάνω σε εύκαμπτο υπόστρωμα που παρουσιάζει με μία σταθερή τάση διαρροής ( $V_d$ ) των 500 mV. Επίσης, παρατηρούνται αμφιπολικά χαρακτηριστικά με μια μικρή ασύμμετρη μεταφορά, με παράλληλη απεικόνιση της διαγωγιμότητας ( $g_m$ -transconductance: είναι το ηλεκτρικό χαρακτηριστικό που σχετίζεται με το ρεύμα μέσω της εξόδου μιας συσκευής με την τάση στην είσοδο μιας συσκευής) της εύκαμπτης συσκευής GFET με ανόπτηση P4. Στο (b) συγκρίνει μια σειρά χαρακτηριστικών  $R_{tot} - V_{tg}$  για εύκαμπτα GFETs που κατασκευάζονται με διαφορετικές διεργασίες ανόπτησης. Για να διερευνηθούν οι επιδράσεις αυτών των διαδικασιών πολλαπλής ανόπτησης, οι συσκευές ομαδοποιήθηκαν σε διαφορετικές ακολουθίες κατασκευής, δηλαδή, χωρίς οποιαδήποτε διαδικασία ανόπτησης (συμβολίζεται ως P1), με ένα PDA (συμβολίζεται ως P2) με ανόπτηση για να μειωθεί το υπολείμμα PMMA (συμβολίζεται ως P3), και με ανόπτηση και ένα PDA (συμβολίζεται ως P4). Παρουσιάστηκαν, εξαιρετικές τιμές κινητικότητας ηλεκτρονίων όπως φαίνεται από τις καμπύλες των διαγραμμάτων, με ειδική περίπτωση την P4 συσκευή. [2.38]

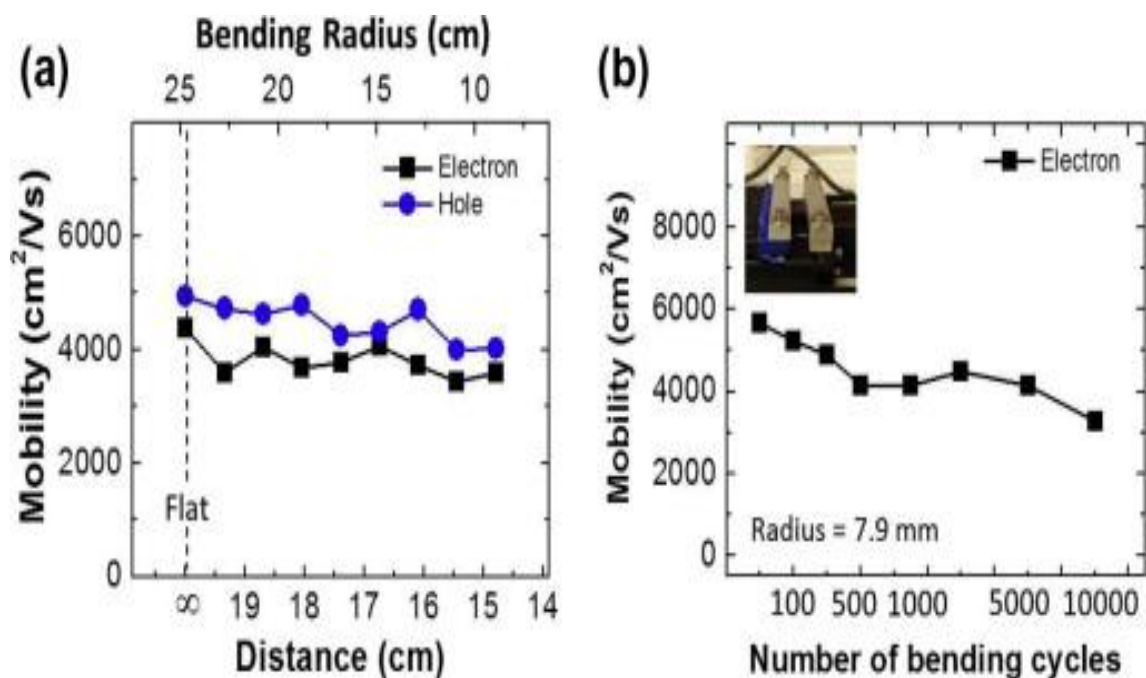
Στο (c) μια εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM (Scanning electron microscope), φαίνονται πολλά υπολειμματικά σωματίδια όταν το γραφένιο καθαρίστηκε μόνο με πλύση ακετόνης για 3 ώρες χωρίς ανόπτηση στην περίπτωση κατασκευής της συσκευής σε άκαμπτα υποστρώματα. Το (d) είναι εικόνα SEM, που δείχνει ότι τα υπολείμματα των πολυμερών που απομακρύνθηκαν επιτυχώς με μετά την πολλαπλή ανόπτηση που πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας το εύκαμπτο υπόστρωμα. Η επίδραση της πολλαπλής ανόπτησης στον καθαρισμό της επιφάνειας συνέβαλλε στην βελτίωση της απόδοσης της συσκευής μετά τη θερμική ανόπτηση, αφού μειώθηκαν τα υπολείμματα PMMA. Επίσης, στο (e) παρουσιάζεται διαγραμματικά η κινητικότητα των ηλεκτρονίων των εύκαμπτων GFETs μετά από τη μέτρηση του DC, με την συσκευή P4 να έχει την μεγαλύτερη κινητικότητα. Τέλος στο (f) φαίνεται ότι τα χαρακτηριστικά μεταφοράς των GFETs βελτιώθηκαν δραματικά από τα P1 σε P4. Η ολική αντίσταση  $R_{\square}$  μειώθηκε από 56,7 σε 1,9 kΩ, όπως και η αναλογία on / off αυξήθηκε επίσης από 1,28 σε 1,88. Η βελτίωση αυτή οφείλεται στη μείωση των μορίων H<sub>2</sub>O στην επιφάνεια του γραφενίου / οξειδίου αργιλίου και με πιο αποτελεσματική μείωση αυτή του υπολείμματος PMMA. [2.39-2.40]



**Εικόνα 2.9** Ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των GFETs σε υπόστρωμα PEN με (a) γραφική απεικόνιση  $R_{tot} - V_{tg}$  του εύκαμπτου GFET και μια οπτική μικρογραφία  $g_m - V_{tg}$  μιας εύκαμπτης συσκευής GFET με ανόπτηση P4, με (b) χαρακτηριστικά  $R_t - V_{tg}$  των εύκαμπτων GFETs με τις διαφορετικές διαδικασίες ανόπτησης (P1 - P4), με (c),(d) εικόνες SEM πριν και μετά τη μείωση υπολειμμάτων PMMA με ανόπτηση, με (e) η κινητικότητα των εύκαμπτων GFETs από τη μέτρηση DC και με (f) τα χαρακτηριστικά της μείωσης της  $R_{tot}$  και της αύξησης της αναλογίας on/off. [2.41]

Επιπλέον, η απόδοση των GFETs σε ένα εύκαμπτο υπόστρωμα PEN εξετάστηκε χρησιμοποιώντας διάφορες μηχανικές δοκιμές, όπως και για τον έλεγχο των συνεπειών της ακτίνα κάμψης και για τον αριθμό των επαναλαμβανόμενων δοκιμών κάμψης. Στην **Εικόνα 2.10** (a) φαίνεται η κινητικότητα έναντι απόστασης ( $D$ ) (η απόσταση μεταξύ των δύο ακραίων σημείων του υποστρώματος) και η ακτίνα κάμψης ( $R$ ) με ένα σταθερό  $V_d$  500mV. Παρά το γεγονός ότι η ακτίνα κάμψης μειώθηκε από επίπεδη σε 7,9 mm (δηλαδή, η απόσταση μειώνεται 20,0 έως 14,8 mm), η κινητικότητα της συσκευής παρέμεινε σχεδόν αμετάβλητη. Η τιμή της

κινητικότητας είναι χαμηλότερη από την καλύτερη τιμή. Αυτό το αποτέλεσμα επιβεβαιώνει ότι η απόδοση των GFETs είναι σταθερή και δεν πάσχει από σοβαρές ρωγμές ή σχηματισμό ελαττωμάτων υπό σκληρές συνθήκες κάμψης. Όπως φαίνεται στην **Εικόνα 2.10** (b), η κινητικότητα μειώθηκε κατά 58% μετά από 10.000 κύκλους κάμψης. Αυτός ο ρυθμός αποικοδόμησης αντιστοιχεί σε 0,42% ανά 100 κύκλους λυγίσματος.[2.42-2.44]



**Εικόνα 2.10 Τιμές κινητικότητας για εύκαμπτα GFETs κάτω από διαφορετικές συνθήκες κάμψης.[2.45]**

Συμπερασματικά, τα εύκαμπτα GFETs επί ενός υποστρώματος PEN εμφάνισαν σημαντικά καλύτερη απόδοση κινητικότητας ηλεκτρονίων κατά τη χρήση ενός άκαμπτου προσωρινού υποστρώματος PDMS επικαλυμμένο με SiO<sub>2</sub> / Si, το οποίο επιτρέπει πολλαπλές διεργασίες θερμικής ανόπτησης μέχρι 200°C, χωρίς παραμόρφωση και αποφλοιώση. Επιπλέον, έδειξαν αύξηση στην αναλογία on/off και οι συσκευές αυτές έδειξαν εξαιρετική αξιοπιστία κάτω από διάφορες συνθήκες κάμψης έως 10.000 κύκλους κάμψης.

## Κεφάλαιο 3: Η νέα γενιά των φωτοβολταϊκών

### 3.1 Με την χρήση των νανოსύνθετων του ZnO-γραφενίου επιτυγχάνουμε την καλύτερη ενεργειακή απόδοση στις ηλιακές κυψέλες των φωτοβολταϊκών.

Η ευέλικτη φύση του γραφενίου προσφέρει νέες ευκαιρίες για την ανάπτυξη διαφόρων νέων σύνθετων υλικών με βελτιωμένες φυσικές ιδιότητες. Τα τρανζίστορ που βασίζονται στο γραφένιο, οι υπερπυκνωτές και οργανικές φωτοβολταϊκές συσκευές είναι μερικές από τις εφαρμογές που προκύπτουν από το συνδυασμό του γραφενίου με άλλα υλικά.[3.1] Πρόσφατα, οι ερευνητές έχουν χρησιμοποιήσει το γραφένιο σαν επικάλυψη χρώματος σε ευαίσθητη ηλιακή κυψέλη (DSSC:Dye-sensitized solar cell) για τη βελτίωση της ενεργειακής απόδοσης του φωτοβολταϊκού. Μεταξύ άλλων, οι ηλιακές κυψέλες συλλογής φωτός (DSSC) είναι πολύ σημαντικές λόγω της εύκολης μεθόδου κατασκευής αλλά και του χαμηλού κόστους κατασκευής τους για την αποτελεσματική απόδοσή τους αλλά και για την υψηλή ενεργειακή μετατροπή που παρέχουν.[3.2] Η ηλιακή κυψέλη DSSC είναι μια συσκευή χωρητικότητας που απαιτεί υψηλή ζώνη νανοδομικών ημιαγωγών, όπως  $\text{TiO}_2$  και  $\text{ZnO}$ . Οι νανοκρύσταλλοι  $\text{ZnO}$  έχοντας διαφορετικές μορφολογίες, έχουν τοποθετηθεί ως ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για την επικάλυψη ευαίσθητοποιημένων ηλιακών κυψελών, λόγω της υψηλής φωτοδραστικότητάς τους και για το ότι είναι αδιαφανές στο ορατό φως. Υπάρχουν πολλά σημαντικά θέματα που έχουν μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον και έχουν ως στόχο να βελτιώσουν την απόδοση των ηλιακών κυψελών DSSC, αλλά και για την αποτελεσματική μεταφορά των φωτοδιεγερμένων ηλεκτρονίων κατά μήκος του στρώματος των νανοκρυστάλλων  $\text{ZnO}$ , που είναι ένα από τα βασικά ζητήματα. Πρόσφατες έρευνες αποκάλυψαν ότι υπάρχει μια βελτίωση στις ηλεκτρικές αλλά και στις οπτικές ιδιότητές τους, από τον συνδυασμό του  $\text{ZnO}$  και του γραφενίου. Ωστόσο, απ' όσα γνωρίζουμε, δεν υπάρχει καμία αναφορά για την σύνθεση  $\text{ZnO}$ -γραφενίου και για την εφαρμογή σε φωτοβολταϊκές κυψέλες. Στην παρούσα μελέτη, θα προτείνουμε μια απλή μέθοδο που χρησιμοποιεί χαμηλού κόστους και εύκολα διαθέσιμες χημικές αντιδράσεις για να την σύνθεση  $\text{ZnO}$ -γραφενίου και την διερεύνηση της εφαρμογής του σε ηλιακές κυψέλες DSSC.[3.3]

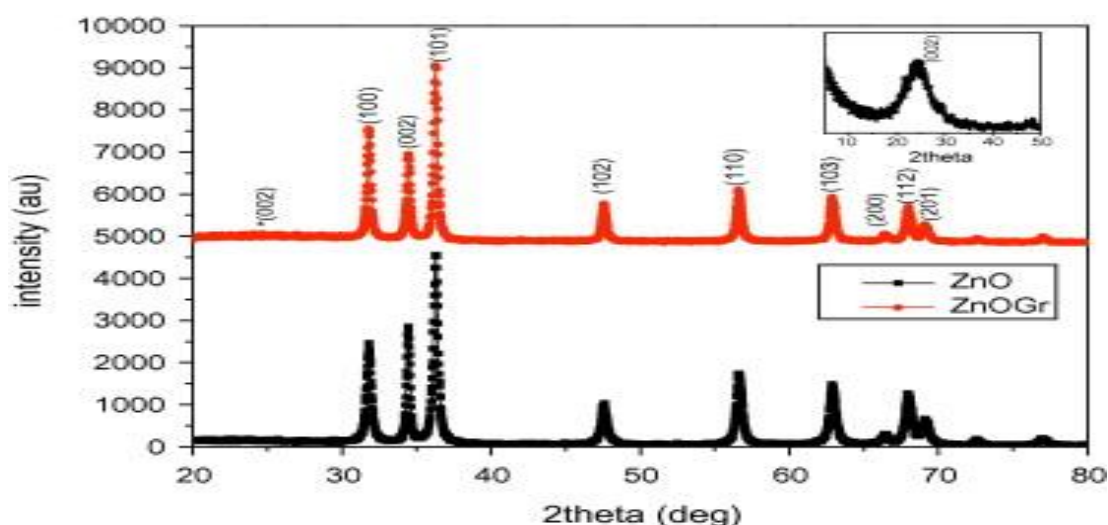
Εξηγώντας την πειραματική διαδικασία που έχει εκτελεστεί από ερευνητές, μπορούμε να αναφέρουμε ότι το οξειδίο του γραφενίου συντέθηκε με μια τροποποιημένη μέθοδο Hummers (είναι μια χημική διαδικασία που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή οξειδίου του γραφίτη μέσω της προσθήκης υπερμαγγανικού καλίου σε διάλυμα γραφίτη). Ο γραφίτης σε μορφή σκόνης οξειδώθηκε με υπερμαγγανικό κάλιο για 2 ώρες σε λουτρό πάγου και ακολούθησε ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 2 ώρες. Η διύλιση και η πλύση έγιναν για να πάρουμε σε μορφή πολτού (gel slurry) το οξειδίο του γραφίτη. Τέλος, η κατεργασία με υπερήχους του διεσπαρμένου πολτού σε αποσταγμένο νερό είχε ως αποτέλεσμα την παραγωγή του οξειδίου του γραφενίου, το οποίο και πάλι διυλίστηκε και ξηραίνεται σε κλίβανο κενού αέρα για να παραχθεί το οξειδίο του γραφενίου σε μορφή σκόνης. Το οξειδίο του ψευδαργύρου ( $\text{ZnO}$ ) με νανოსωματίδια συντέθηκαν από ένα υδατικό διάλυμα νερού για χημική καθίζηση.[3.4-3.7] Περίπου 6g νιτρικού ψευδαργύρου διαλύθηκαν σε 50 ml αποσταγμένου νερού με συνεχή ανάδευση για μισή ώρα στους  $100^\circ\text{C}$  μέχρι το σύνολο του νιτρικού ψευδαργύρου να διαλυθεί και το διάλυμα να γίνει διαφανές. Στη συνέχεια, χωρίζετε το διάλυμα σε δύο μέρη, το ένα μέρος αυτού του διαλύματος είναι το υδροξείδιο του νατρίου, όπου προστίθεται σε μορφή σταγόνων και το διαφανές

διάλυμα που και αυτό με την σειρά του μετατρέπεται σε γαλακτώδες λευκό χρώμα. Μετά από λίγα λεπτά ανάδευσης, το διάλυμα διυλίστηκε, πλένεται και ξηραίνεται για να πάρουμε μια λευκή σκόνη. Η σκόνη προέκυψε από την περαιτέρω ανόπτηση στους 400°C για μία ώρα, για να ληφθούν νανοσωματίδια του ZnO.[3.8-3.10]

Η νανოსύνθεση του ZnO-γραφενίου εκτελέστηκε με την προσθήκη του διαλύματος οξειδίου του γραφενίου (0,003 mg / ml) και σε άλλο μέρος το διάλυμα του νιτρικού ψευδαργύρου με ανάδευση στους 100°C. Το διάλυμα έγινε αλκαλικό και το PH του διατηρήθηκε μεταξύ 6 και 7 με την προσθήκη υδροξειδίου του νατρίου με συνεχή ανάδευση. Το 1 ml μονοϋδρικής υδραζίνης (είναι μια ανόργανη ένωση με τον χημικό τύπο  $N_2H_4$ ) που προστέθηκε στο διάλυμα ήταν για να μειωθεί το οξύδιο του γραφενίου. Μετά από μισή ώρα ανάδευσης το διάλυμα διυλίστηκε, πλένεται και ξηραίνεται για να πάρει το γκριζωπό-λευκό χρώμα του νανοςύνθετου Zn-γραφενίου σε σκόνη.[3.11]

Έπειτα, ένα πιο παχύρευστο διάλυμα παρασκευάστηκε με την προσθήκη αποσταγμένου νερού και ισοπροπανόλης σε αναλογία 50-50 προς την σκόνη ZnO. Σε αυτήν την πάστα δύο σταγόνες διαλύματος νιτρικού οξέος και σαπουνιού αναμείχθηκαν επιμελώς. Στη συνέχεια, αυτή η πάστα επικαλύφθηκε επάνω σε ένα υπόστρωμα γυάλινης πλακέτας ITO στη διάσταση του 1cm×1cm. Αυτό το υπόστρωμα θερμάνθηκε στους 400°C για 30 λεπτά και μετά από ψύξη βυθίστηκε μέσα στο διάλυμα ρουθηνίου (είναι ένα σπάνιο μέταλλο μεταπτώσεως που ανήκει στην ομάδα της πλατίνας του περιοδικού πίνακα είναι αδρανές με τις περισσότερες άλλες χημικές ουσίες) ως βάση βαφής για 24 ώρες. Μετά από 24 ώρες, λίγες σταγόνες διαλύματος νανοςωματιδίων πλατίνας εφαρμόστηκαν σε άλλο υπόστρωμα ITO και τοποθετήθηκε σε μια θερμαινόμενη πλάκα στους 400°C για 15λεπτά.

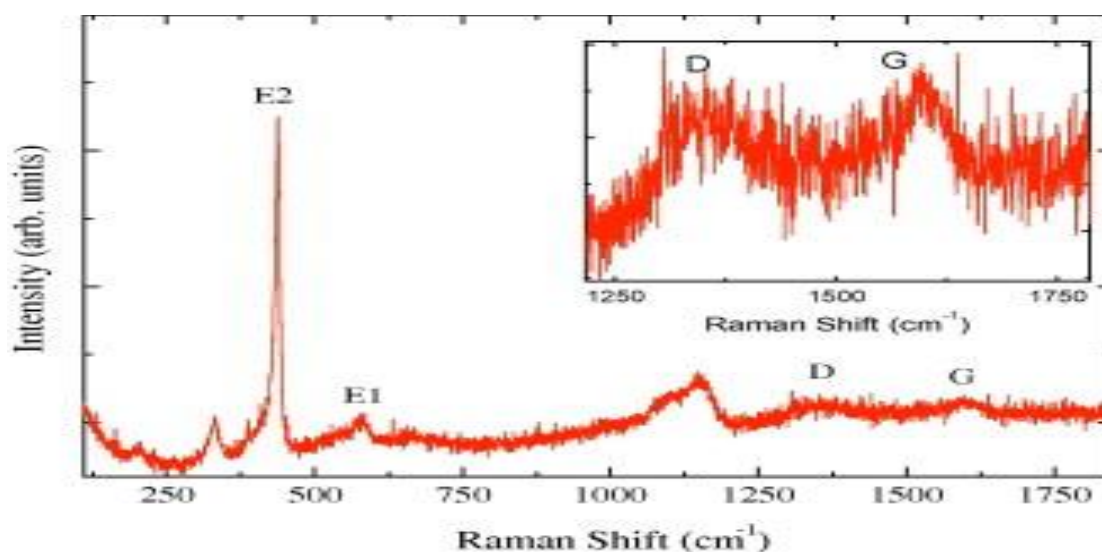
Μετά το υπόστρωμα γίνεται μαύρο, έτσι απενεργοποιούμε τη θερμότητα και το ψύχουμε. Τώρα το επικαλυμμένο υπόστρωμα ZnO φεύγει από την βαφή και σφραγίζεται σε άλλο υπόστρωμα ITO με νανοςωματίδια πλατίνας με τη βοήθεια της θερμικής σφραγιστικής. Ο ηλεκτρολύτης διαχέεται μέσα από τις οπές στην κορυφή του υποστρώματος. Η κυψέλη αυτή κατασκευάστηκε και χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις των φωτοβολταϊκών. Παρόμοια μέθοδος ακολουθήθηκε και για την κατασκευή του κυττάρου για την σύνθεση ZnO-γραφενίου σε σκόνη. [3.12]





**Εικόνα 3.1 Το πρότυπο XRD για το σύνθετο ZnO-γραφενίου (επάνω) και ZnO (κάτω).** [3.12]

Τα φάσματα XRD των νανοσωματιδίων ZnO και η σύνθεση ZnO-γραφενίου φαίνονται στην **Εικόνα 3.1**. Επίσης μπορούμε να δούμε ότι υπάρχει μια μικρή κορυφή στο φάσμα XRD σε ( $2\theta = 25,6^\circ$ ), η οποία αντιπροσωπεύει την ανάκλαση του οξειδίου του γραφενίου. Αυτή η κορυφή έχει πολύ ασθενέστερη ένταση λόγω της πολύ μικρής αναλογίας μάζας του γραφενίου σε σύγκριση με ZnO. Για ευκολία, η μεγεθυμένη όψη της κορυφής του φαίνεται στην παρακάτω **Εικόνα 3.2**. [3.13]

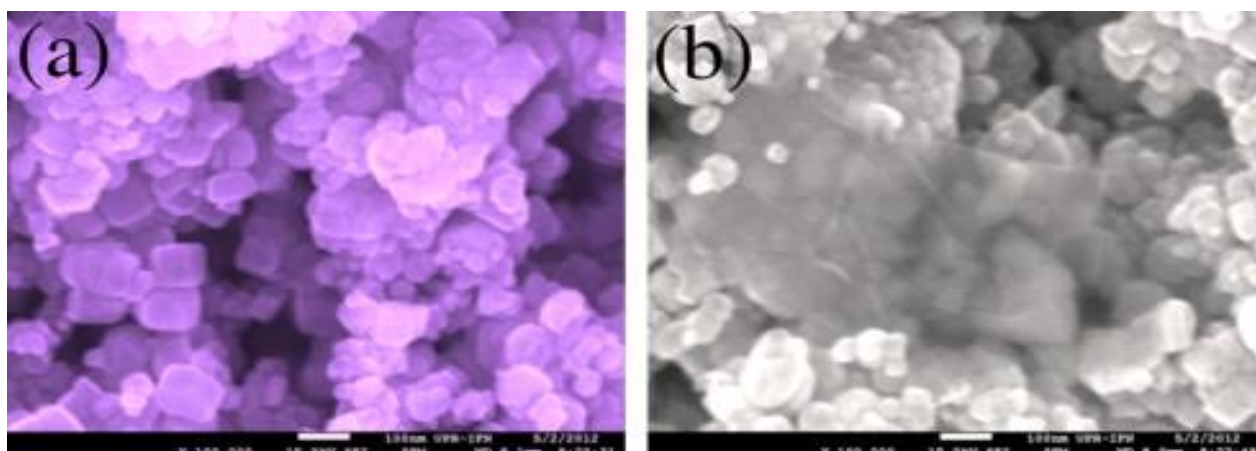


**Εικόνα 3.2 Φασματογραφία Raman για την σύνθεση ZnO-γραφενίου.** [3.13]

Η διαδικασία της μεταφοράς των ηλεκτρονίων που εγχέονται μέσω νανοσωματιδίων ZnO είναι πολύ σημαντική, καθώς σχετίζεται με την ενεργειακή απόδοση των φωτοβολταϊκών DSSC. Υπάρχουν διάφοροι προτεινόμενοι μηχανισμοί που εξηγούν τη διαδικασία μεταφοράς των ηλεκτρονίων που εγχέονται. Το μοντέλο διάχυσης (ευρέως αποδεκτό μοντέλο) είναι ένας τέτοιος μηχανισμός σύμφωνα με τον οποίο ηλεκτρόνια εγχέονται σε μια σήραγγα μέσα από τα πιθανά εμπόδια μεταξύ των νανοσωματιδίων.

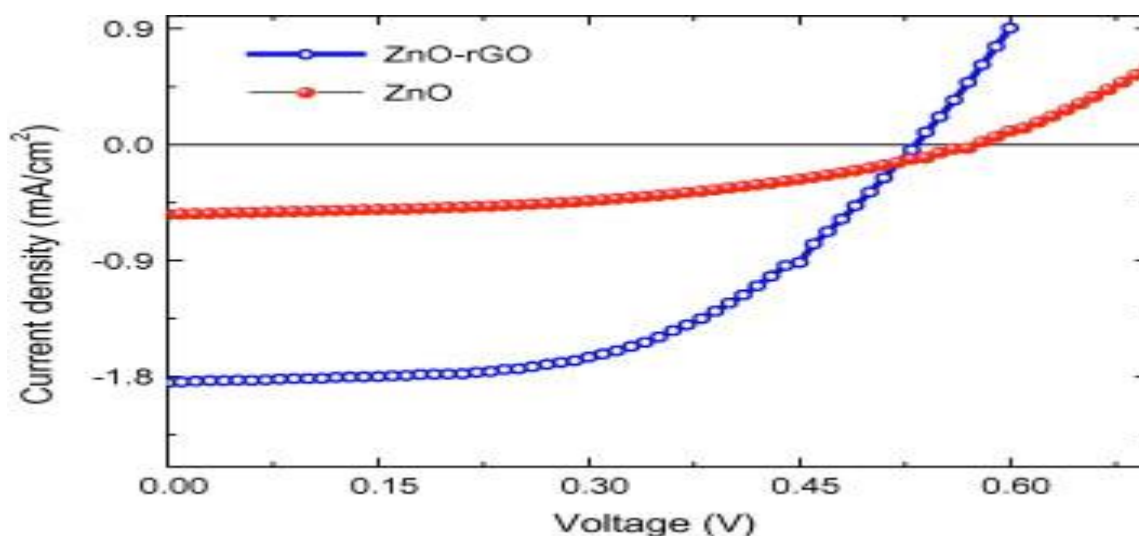
Στην **Εικόνα 3.3 (a)** απεικονίζεται μια εικόνα FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy) του απλού ZnO. Στην εικόνα απεικονίζεται ότι υπάρχουν πολύ μικρά νανοσωματίδια ZnO των οποίων τα μεγέθη κυμαίνονται από 20 έως 100 nm και αυτά τα νανοσωματίδια συσσωματώνονται μεταξύ τους. Στην **Εικόνα 3.3 (b)** φαίνονται οι εικόνες FESEM των σύνθετων υλικών ZnO-γραφενίου. Συγκρίνοντας το μέγεθος των σωματιδίων του ZnO, μπορεί να βρεθεί ότι τα μεγέθη των σωματιδίων

του ZnO στην σύνθεση ZnO-γραφενίου είναι πολύ μικρότερα από ότι στο καθαρό ZnO. Από τις εικόνες FESEM τα μεγέθη σωματιδίων ZnO διακρίνονται να είναι στην περιοχή των 10-30 nm. Τέλος, στην **Εικόνα 3.3 (b)** διακρίνεται ελάχιστα ένα τμήμα φύλλου γραφενίου.



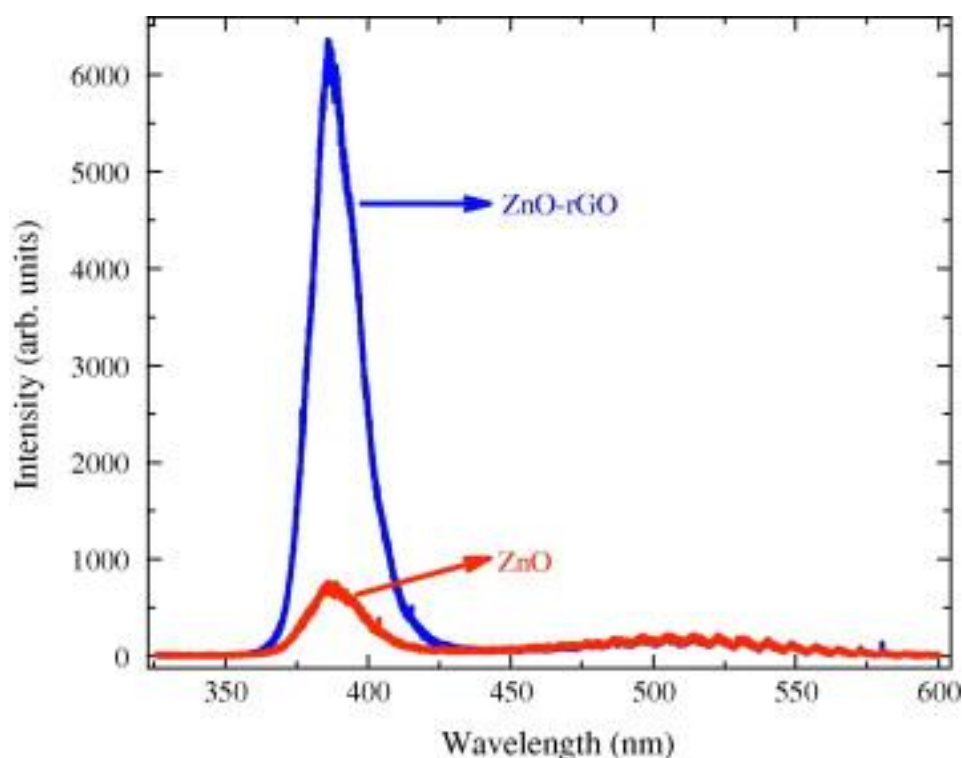
**Εικόνα 3.3** Νανოსωματίδια ZnO και η σύνθεση ZnO-γραφενίου. [3.14]

Στην **Εικόνα 3.4** παρουσιάζεται μια τυπική καμπύλη ηλεκτρικού ρεύματος (Photocurrent) φωτός-τάσης των DSSCs τα οποία κατασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας ZnO και ZnO-γραφενίου. Η πυκνότητα ρεύματος βραχυκυκλώσεως ( $J_{sc}$ ) και τάσης ανοικτού κυκλώματος ( $V_{oc}$ ) βρέθηκε να είναι  $0,5 \text{ mA} / \text{cm}^2$  και  $0,5 \text{ V}$ , για την κυψέλη με βάση ZnO. Ωστόσο, διακρίνουμε μια αύξηση της  $J_{sc}$  σε  $1,7 \text{ mA/cm}^2$  για την κυψέλη με βάση την σύνθεση ZnO-γραφενίου. Σε επίπεδο απόδοσης έχουμε μια αύξηση 66% αύξηση της  $J_{sc}$ . Η  $V_{oc}$  παραμένει σταθερό και στις δύο περιπτώσεις. [3.15]



**Εικόνα 3.4** Καμπύλη J - V για σύνθετα ηλεκτρόδια απλού ZnO και για ZnO-γραφενίου. [3.15]

Έχει επίσης αναφερθεί ότι το πλασματικό αποτέλεσμα (plasmonic effect) των μεταλλικών νανοσωματιδίων αυξάνει το ρεύμα φωτοαπόκρισης στο DSSC. Από την **Εικόνα 3.5** μπορεί να φανεί ότι η ένταση της φωτοφωταύγειας (PL-Plasmon Photoluminescence: είναι εκπομπή φως από οποιαδήποτε μορφή ύλης μετά την απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας) του νανοςύνθετου ZnO-γραφενίου είναι πολύ ισχυρότερη από αυτή των νανοσωματιδίων ZnO. Έτσι μπορεί να υποστηριχθεί ότι το πλασματικό αποτέλεσμα του γραφενίου θα μπορούσε να έχει κάποια συμβολή στην ενίσχυση του ρεύματος φωτοαπόκρισης στο DSSC ZnO-γραφενίου.[3.16]



**Εικόνα 3.5 Σύγκριση της έντασης PL του σύνθετου ZnO και του ZnO-γραφενίου.** [3.16]

Είναι καλά τεκμηριωμένο ότι το γραφένιο έχει υψηλή κινητικότητα με  $10^4 \text{ cm}^2 / \text{V s}$  σε θερμοκρασία δωματίου.[3.17] Η ενσωμάτωση του γραφενίου ως ένα από τα υλικά στην σύνθεση ZnO-γραφενίου, θα έχει ως αποτέλεσμα την ταχύτερη κινητική μεταφορά ηλεκτρονίων.

Εν ολίγοις, με επιτυχία έχουμε συνθέσει νανοϋλικά ZnO-γραφενίου πάνω σε φωτοβολταϊκά DSSC που έχουν κατασκευαστεί με τη χρήση τέτοιων σύνθετων

υλικών. Μια σημαντική αύξηση παρατηρήθηκε στο τρέχον στενό κύκλωμα της σύνθεσης ZnO-γραφενίου με βάση DSSC, σε σύγκριση με νανοσωματίδια ZnO με βάση DSSC. Η τάση του ανοικτού κυκλώματος είναι σχεδόν αμετάβλητη στις δύο περιπτώσεις και η αυξημένη φωτοαπόκριση (PL: οποιαδήποτε μετρήσιμη χημική ή βιολογική αντίδραση στο φως) του ρεύματος έχει αποδοθεί σε τρεις παράγοντες που συμβάλλουν:

- στη μείωση όσον αφορά το μήκος διάχυσης ηλεκτρονίων στην σύνθεση ZnO-γραφενίου λόγω της υψηλής κινητικότητας του φορέα του γραφενίου,
- στη μεγάλη έκταση της επιφάνειας των νανοσωματιδίων του ZnO που δημιουργούνται λόγω της ανάπτυξης τους στην επίπεδη επιφάνεια του γραφενίου και έτσι αυξάνουν την ικανότητα της χρωστικής φόρτωσης,
- στην οπτική ταλάντωση του πλάσματος ως επίδραση του γραφενίου.

Ως εκ τούτου, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η σύνθεση ZnO-γραφενίου θα μπορούσε να είναι μια πιθανή εφαρμογή για την καλύτερη απόδοση των φωτοβολταϊκών DSSC.

### **3.2 Οι ηλιακές κυψέλες DSSCs με μίγμα GD-PEDOT: PSS CEs βοηθούν στην υψηλή απόδοση ενέργειας σε συνθήκες χαμηλού φωτισμού.**

Είναι γνωστό ότι οι περισσότερες κοινές ηλιακές κυψέλες εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την γωνία του φωτός. Για την πρακτική χρήση των ηλιακών κυψελών, η πηγή φωτός συνήθως δεν ταιριάζει με την ιδανική ηλιακή πυκνότητα ισχύος ( $100 \text{ mW cm}^{-2}$ ), και η γωνία πρόσπτωσης (AOI: Angle Of Incidence) των αλλαγών του ήλιου κατά τη διάρκεια της ημέρας εξαρτάται από τη θέση εγκατάστασής τους.[3.18-3.20] Αν και στην ενσωμάτωση συστημάτων για τον εντοπισμό φωτισμού, εξακολουθεί να παρουσιάζεται μια κακή απόδοση σε συνθήκες χαμηλής κατάστασης φωτισμού, όπως μια συννεφιασμένη μέρα ή νωρίς το πρωί.[3.18] Ως εκ τούτου, είναι σημαντικό να αναπτυχθούν οι συνθήκες για χαμηλό φωτισμό για ηλιακές κυψέλες, οι οποίες μπορούν να επιτύχουν την άριστη απόδοση μετατροπής του φωτός ακόμη και σε κακές καιρικές συνθήκες. Επιπλέον, χαμηλού φωτισμού ηλιακές κυψέλες επιτρέπουν να δρουν σε νέες εφαρμογές σε εσωτερικούς χώρους, όπως το έξυπνο σπίτι και το έξυπνο κτίριο, με μέση κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας. Για παράδειγμα, χαμηλού φωτισμού φωτοβολταϊκά θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για τη συγκομιδή της υπολειμματικής ενέργειας του φωτός, η οποία δεν απορροφάται.[3.21]

Σε αντίθεση με τις συμβατικές ηλιακές κυψέλες, η απόδοση των DSSCs (Dye-Sensitized Solar Cell) ηλιακών κυψελών επηρεάζεται λιγότερο από την ένταση του φωτός, το οποίο καθιστά τις DSSCs ηλιακές κυψέλες να είναι η πιο αποτελεσματικές στις συσκευές μετατροπής φωτοηλεκτρονίων κάτω από εσωτερικούς χώρους και χαμηλού επιπέδου εξωτερικού φωτισμού.[3.22] Ένα κρίσιμο μέρος σε μια DSSC ηλιακή κυψέλη, είναι ότι θα πρέπει να έχει καλή αγωγιμότητα για τη μεταφορά των

ηλεκτρονίων που ρέουν μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος και μια ανώτερη καταλυτική ικανότητα για την μείωση του τρι-ιωδιούχο καταλύτη  $I_3^-$  για την μείωση της απώλειας ενέργειας που προκαλείται από τη μεταφορά φορτίου υπερδυναμικότητας μεταξύ των ηλεκτρολυτών και του ηλεκτρικού συστήματος .[3.23] Σε DSSCs ηλιακές κυψέλες, η χρήση της πλατίνης είναι ο πλέον χρησιμοποιούμενος καταλύτης σήμανσης, λόγω της υψηλής αγωγιμότητας, της σταθερότητας. Ωστόσο, το υψηλό κόστος για την διαδικασία κατασκευής για την κατανάλωση της ενέργειάς του, περιορίζει την εφαρμογή του. Με την αντικατάσταση της πλατίνης με άλλα φθηνότερα ηλεκτροκαταλυτικά υλικά, το κόστος της κατασκευής των DSSCs ηλιακών κυψελών σε βιομηχανική κλίμακα μπορεί να μειωθεί σε μεγάλο βαθμό και αυτό θα οδηγήσει στην αύξηση της ανταγωνιστικότητας στην αγορά των DSSCs ηλιακών κυψελών. Πρόσφατα, αγωγιμα πολυμερή υλικά όπως τα ανθρακούχα υλικά όπως αιθάλη (CB), γραφίτης, νανοσωλήνες άνθρακα (CNT), και το γραφένιο έχουν γίνει οι πιο ελπιδοφόροι υποψήφιοι, ως καταλύτες σήμανσης για DSSCs ηλιακές κυψέλες, επειδή έχουν ελεύθερα άφθονα μεταλλικά στοιχεία, χαμηλό κόστος και διαθέτουν καλές ηλεκτροκαταλυτικές δράσεις.[3.24-3.28]

Ένα συστατικό μίγμα το οποίο αποτελείται από σουλφονικό πολυστυρένιο νάτριο, το οποίο είναι ένα πολυμερικό σουλφονωμένο μόριο πολυστυρενίου (PEDOT: PSS), έχει προκαλέσει μεγάλη προσοχή ως καταλύτης των DSSCs ηλιακών κυψελών κυρίως λόγω του εξαιρετικού πλεονεκτήματος του υδατικού διαλύματος επεξεργασιμότητας .[3.29] Ωστόσο, αδρανείς διαλύτες ή υλικά άνθρακα έχουν χρησιμοποιηθεί για τη βελτίωση της αγωγιμότητας και της καταλυτικής τους επιφάνειας, στους τομείς των ταινιών PEDOT:PSS. Μια καταλυτική ταινία σύνθεσης γραφενίου και PEDOT: PSS για τη χρήση σε μια ηλιακή κυψέλη DSSC έχει φτάσει 4,5% σε θέμα απόδοσης. Ωστόσο, ένα τέλειο φύλλο γραφενίου έχει συνήθως περιορισμένες ενεργές θέσεις για ηλεκτροκαταλυτικές αντιδράσεις παρά την εξαιρετικά υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα που έχει.[3.30]

Πολλές είναι οι στρατηγικές που χρησιμοποιούνται για την αύξηση των ηλεκτροκαταλυτικών αντιδράσεων στις δραστικές θέσεις σε φύλλα γραφενίου, όπως η χημική λειτουργοποίηση ( π.χ. χαρακτηριστικές ομάδες που περιέχουν οξυγόνο για να μειώσουν το οξειδίο του γραφενίου) και κομμάτια γραφενίου σε νανομεγέθη. Μεταξύ αυτών των νανοδομών του γραφενίου ( $GD_s$ : κουκίδες γραφενίου), έχουν προκαλέσει μεγάλη προσοχή και σε φωτοβολταϊκές κυψέλες λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων του κβαντικού περιορισμού των αποτελεσμάτων τους . [3.31]Επιπλέον, κομμάτια γραφενίου ( $GD_s$ ) σε μέγεθος νανομέτρου που είναι πλούσια σε περιεκτικότητα οξυγόνου, διευκολύνουν να είναι ομοιόμορφα κατανομημένα σε κοινούς διαλύτες, το οποίο επιτρέπει την επεξεργασία σε διαλύματα σε διάφορες εφαρμογές.

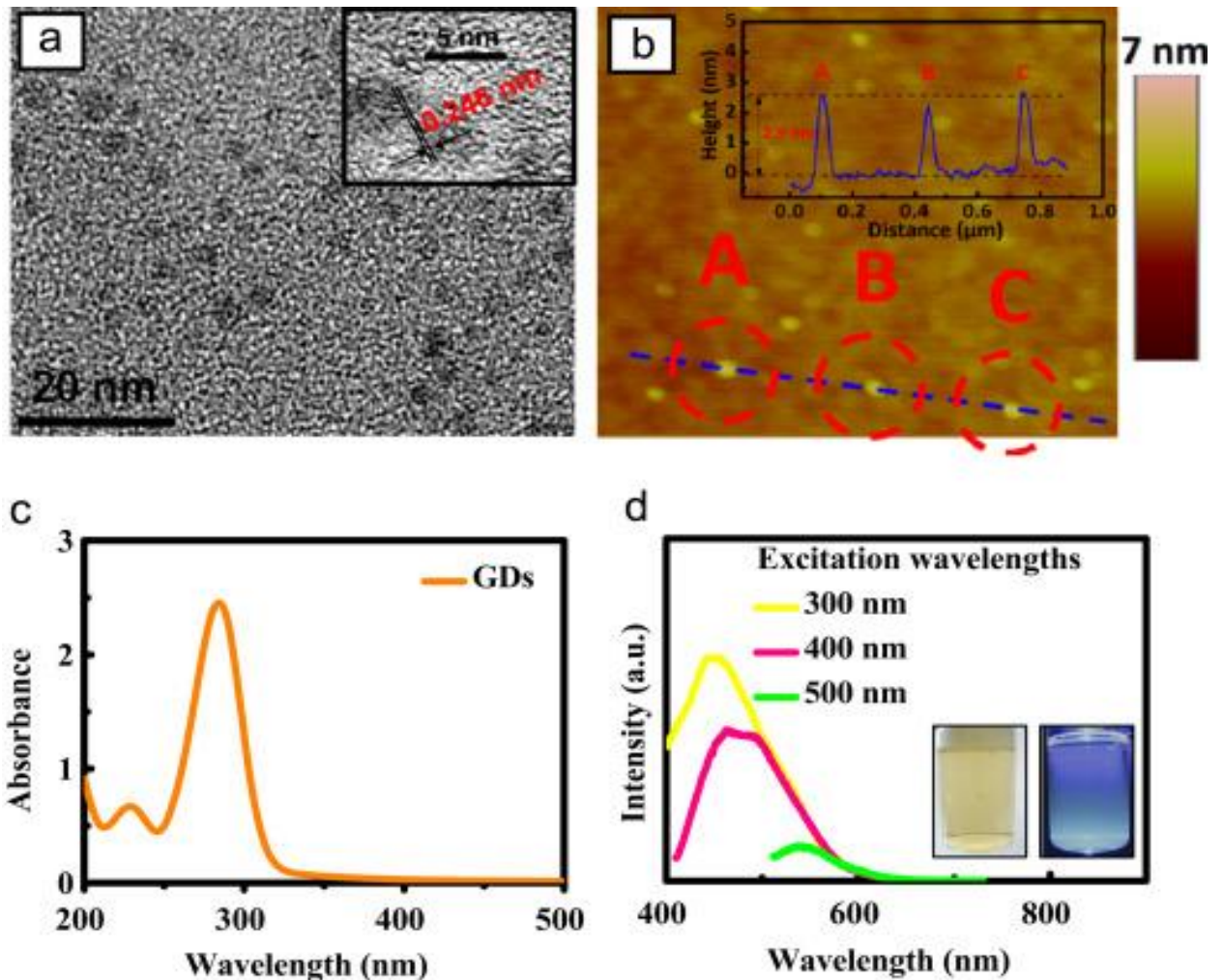
Σε αυτή τη μελέτη, οι υδατοδιαλύτες  $GD_s$  μέσω υποβοηθούμενης από μικροκύματα υδροθερμικής τεχνικής, ενσωματώνονται στην ταινία PEDOT: PSS με βάση  $CE_s$  (counter electrode: είναι ένα ηλεκτρόδιο που χρησιμοποιείται σε ένα ηλεκτροχημικό κύτταρο τριών ηλεκτροδίων όπου αναμένεται να ρεύσει ηλεκτρικό ρεύμα) για τις ηλιακές κυψέλες DSSCs, όπου έχει επιτευχθεί μια εξαιρετική απόδοση του 7,36% κάτω από τον ήλιο με συνθήκες AM 1,5 G (global condition), η οποία είναι η υψηλότερη που έχει ποτέ αναφερθεί σε ηλιακή κυψέλη DSSC με μίγμα PEDOT: PSS με βάση CE .

Οι ηλιακές κυψέλες DSSCs με μίγμα GD-PEDOT: PSS CEs μπορούν να διατηρήσουν την απόδοσή τους κάτω από διάφορες συνθήκες χαμηλού φωτισμού, σε σύγκριση με τις συμβατικές ηλιακές κυψέλες. [3.32] Εν τω μεταξύ, οι ηλιακές κυψέλες DSSCs με μίγμα GD-PEDOT:PSS CEs και βάση πλατίνας, παρουσιάζουν παρόμοια απόδοση υπό συνθήκες χαμηλού φωτισμού. Η μικρότερη υποβάθμιση των επιδόσεων των ηλιακών κυψελών DSSCs υπό συνθήκες χαμηλού φωτισμού, σε σύγκριση με τις ηλιακές κυψέλες, οφείλεται στη μειωμένη ενέργεια και στην βελτιωμένη δυναμική τους. Έτσι το πλεονέκτημα στα υλικά χαμηλού κόστους, όπως η απλή διαδικασία κατασκευής και η υψηλή απόδοση σε συνθήκες χαμηλού φωτισμού καθιστούν τις ηλιακές κυψέλες DSSCs με βάση πλατίνα να παίζουν καθοριστικό ρόλο στα ενεργειακά συστημάτων συγκομιδής για το έξυπνο σπίτι και τα έξυπνα κτίρια. [3.33] Επίσης, τα νανομεγέθη γραφενίου ( $GD_s$ ) παρουσιάζουν μοναδικές ηλεκτρονικές και οπτικές ιδιότητες, λόγω των κβαντικών περιορισμών και της δράσης τους στα άκρα.

Στην **Εικόνα 3.6** (a) απεικονίζεται εικόνα TEM των μονοδιασπαρμένων GDs, οι οποίες εμφανίζουν ομοιόμορφες διαμέτρους  $\sim 3,50$  nm και παράλληλα έχουμε την εικόνα υψηλής ποιότητας HRTEM, που δείχνει την υψηλή κρυσταλλικότητα των GDs με μία παράμετρο πλέγματος  $0,246$  nm που αντιστοιχεί στις πλευρικές περιφράξεις του γραφενίου. Στο (b) παρουσιάζεται η εικόνα AFM τριών τυχαίων μονοδιασπαρμένων GDs, ως A, B και C και που έχουν μέσο ύψος  $2,90$  nm. Στο (c) παρατηρούνται δύο κορυφές φάσματος απορρόφησης στα  $228$  και  $282$  nm για το αραιωμένο διάλυμα GD. Τέλος το (d) δείχνει τα φάσματα PL (Photoluminescence: είναι εκπομπή φωτός από οποιαδήποτε μορφή ύλης μετά την απορρόφηση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας) του διαλύματος των GDs. Παρατηρείται επίσης μεγάλη κορυφή εκπομπής στα  $450$  nm όταν το δείγμα διεγείρεται με  $300$  nm. Όταν το μήκος κύματος διέγερσης άλλαξε από  $300$  σε  $500$  nm, η κορυφή PL μετατοπίζεται από  $450$  σε  $537$  nm και δείχνει τη μείωση της έντασης PL. Το μήκος κύματος εκπομπής και η ένταση που εξαρτώνται από το μήκος κύματος διέγερσης που παρατηρείται εδώ είναι ένα κοινό φαινόμενο σε κβαντικές κουκίδες με βάση τον άνθρακα. Οι φωτογραφίες του διαλύματος GD που φαίνονται κάτω στο (d) είναι από ορατό φωτισμό (αριστερά) και από το υπεριώδες (δεξιά) φωτισμό, που δείχνει το εξαρτώμενο μήκος κύματος από το φθορισμό των GDs.

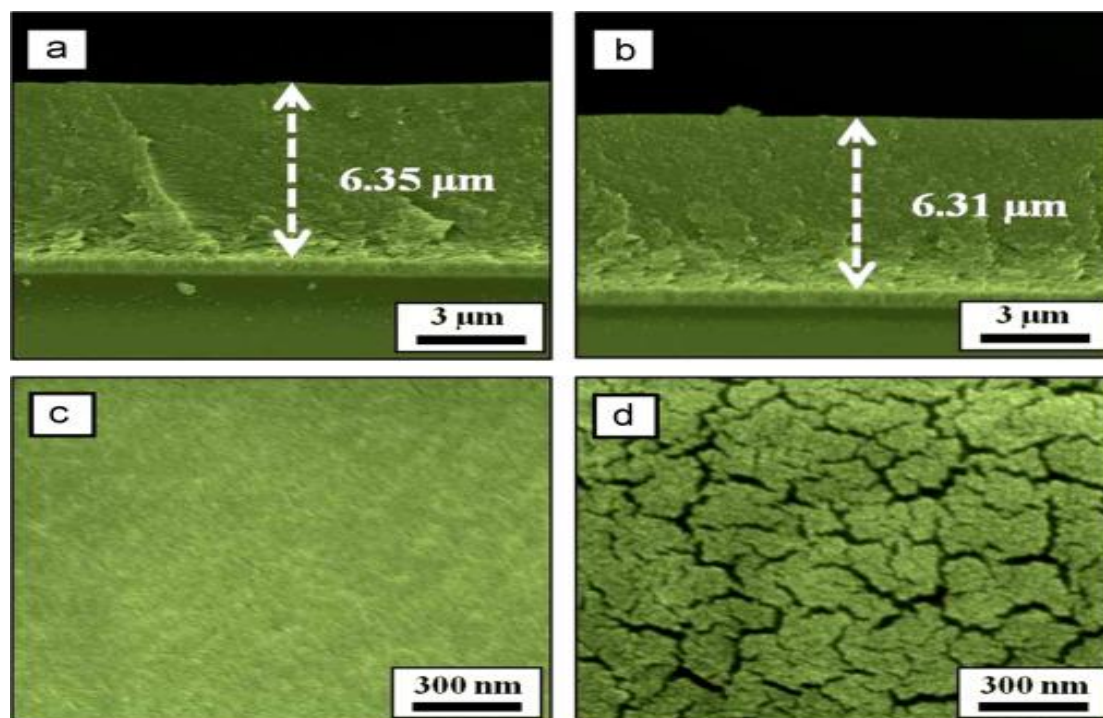
Για την κατασκευή των DSSCs ηλιακών κυψελών η αγώγιμη επιφάνεια του FTO (Fluorine doped Tin Oxide: μεμβράνη οξειδίου του κασσιτέρου με πρόσμιξη φθορίου) υποβλήθηκε σε επεξεργασία με ένα διάλυμα από TTIP (ισοπροποξειδίο του τιτανίου: είναι μια χημική ένωση που χρησιμοποιείται στην οργανική σύνθεση των υλικών) σε 2-μεθοξυαιθανόλη (είναι μια οργανική ένωση που χρησιμοποιείται ως διαλύτης) (σε μια αναλογία βάρους 1: 3) για να υπάρχει καλή επαφή μεταξύ του αγώγιμου γυαλιού και της μεμβράνης  $TiO_2$ . Για τη μεσοπορώδη διπλού στρώματος μεμβράνη  $TiO_2$ , ένα διαφανές στρώμα πάχους  $12$   $\mu m$  και σε ένα στρώμα σκέδασης φωτός πάχους  $5$   $\mu m$  εναποτέθηκαν επί της επεξεργασμένης επιφάνειας FTO διαδοχικά με μία συμβατική screen-printing method. Επιλέγη ένα τμήμα της μεμβράνης του διπλού στρώματος  $TiO_2$  ( $0,4 \times 0,4$   $cm^2$ ) ως δραστική περιοχή για την απομάκρυνση των πλευρικών τμημάτων απ' την διάλυση. Η μεμβράνη  $TiO_2$  θερμάνθηκε βαθμιαία στους  $500$   $^\circ C$  σε ατμόσφαιρα οξυγόνου και στη συνέχεια θερμάνθηκε συντηγμένο στους  $500$   $^\circ C$

για 30 λεπτά. Μετά την θέρμανση στους 500 °C και την ψύξη στους 80 °C, το ηλεκτρόδιο του TiO<sub>2</sub> βυθίστηκε σε χρωστικό διάλυμα 3\*10<sup>-4</sup> MN719 (τροποποιημένη βαφή για την αύξηση της τάσης της συσκευής), με μεικτό διαλύτη αναλογίας όγκου 1/1 σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες. Το παρασκευασμένο ηλεκτρόδιο TiO<sub>2</sub> συζεύχθηκε με CEs. Τέλος, τα δύο ηλεκτρόδια διαχωρίστηκαν με μία πάχους μεμβράνης των 25 μm και σφραγίζονται με θέρμανση.[3.34]



Εικόνα 3.6 (a) Εικόνα TEM των μονοδιασπαρμένων GDs με το αντίστοιχο HRTEM (Υψηλή ανάλυση ηλεκτρονικής μετάδοσης μικροσκοπίας),(b) εικόνα AFM τριών τυχαίων μονοδιασπαρμένων GDs και το αντίστοιχο προφίλ ύψους τους,(c) δύο κορυφές φάσματος απορρόφησης στα 228 και 282 nm για το αραιωμένο διάλυμα GD,(d) τα φάσματα PL του διαλύματος των GDs. [3.33]

Η **Εικόνα 3.7** δείχνει εικόνες SEM των σύνθετων ταινιών στο υπόστρωμα των PEDOT: PSS και GD-PEDOT: PSS CEs. Επίσης, στο a και b, η εγκάρσια τομή στην εικόνα αποκαλύπτει ότι τόσο το PEDOT: PSS όσο και το GD-PEDOT: PSS (σύνθετες ταινίες) έχουν παρόμοιο πάχος μεμβράνης ~ 6,3 μm.



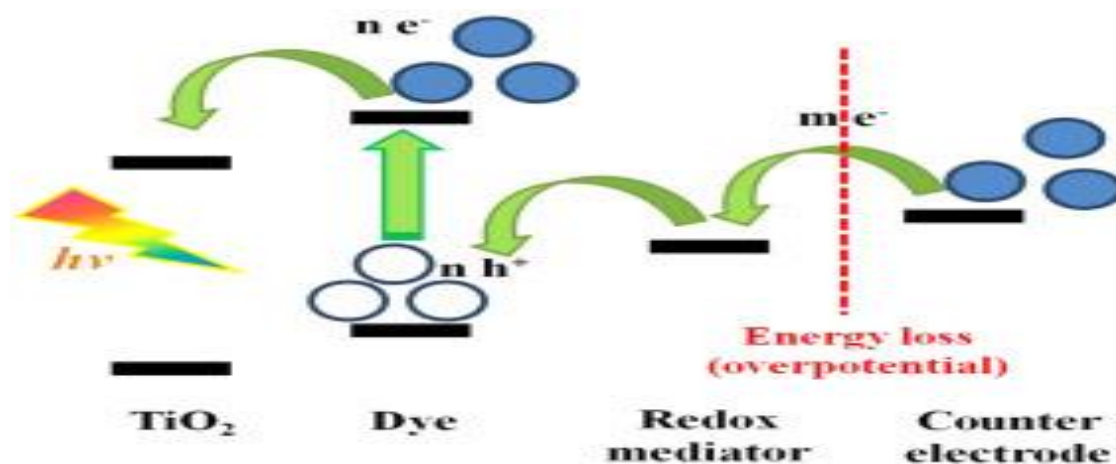
**Εικόνα 3.7 (a) Είναι η διατομή της ταινίας PEDOT: PSS και η εικόνα (b) αφορά διατομή για την ταινία GD-PEDOT: PSS. Αντίστοιχη κάτωτη για τις ταινίες των (c) PEDOT: PSS και (d) GD-PEDOT: PSS αντίστοιχα. [3.35]**

Παρατηρείται επίσης στην **Εικόνα 3.7** (b) ότι η ταινία PEDOT: PSS έχει επίπεδες επιφάνειες με λεία μορφολογία, η οποία συνεπάγεται με την δυσμενή ηλεκτροχημική επιφάνεια για την αναγωγή στην αντίδραση οξειδωσης (είναι μία χημική αντίδραση στην οποία οι καταστάσεις οξειδωσης αλλάζουν άτομα). [3.36-3.37] Επιπλέον, μετρήθηκε η αντίσταση του φύλλου της ταινίας PEDOT: PSS με και χωρίς GD<sub>s</sub> και διαπιστώθηκε ότι η ταινία GD-PEDOT: PSS ( $1.5 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ ) έχει μικρότερη αντίσταση φύλλου από την ταινία PEDOT: PSS ( $9.6 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ ).

Από την άλλη πλευρά, τα DSSC με GD-PEDOT:PSS CE και με Pt CE παρουσιάζουν παρόμοια απόδοση όταν η ένταση φωτός είναι μικρότερη από  $13.5 \text{ mW cm}^{-2}$  ή όταν η γωνία πρόσπτωσης είναι μεγαλύτερη από  $60^\circ$ , η οποία μπορεί να γίνει κατανοητή από τη κινητική μεταφορά φορτίου σε ένα DSSC. Η **Εικόνα 3.8** δείχνει τα σχήματα της κινητικής μεταφοράς φορτίου σε DSSC υπό ελαφρύ φωτισμό. Στην περίπτωση της ακτινοβολίας χαμηλού φωτισμού, δημιουργούνται λιγότερες οξειδωμένες

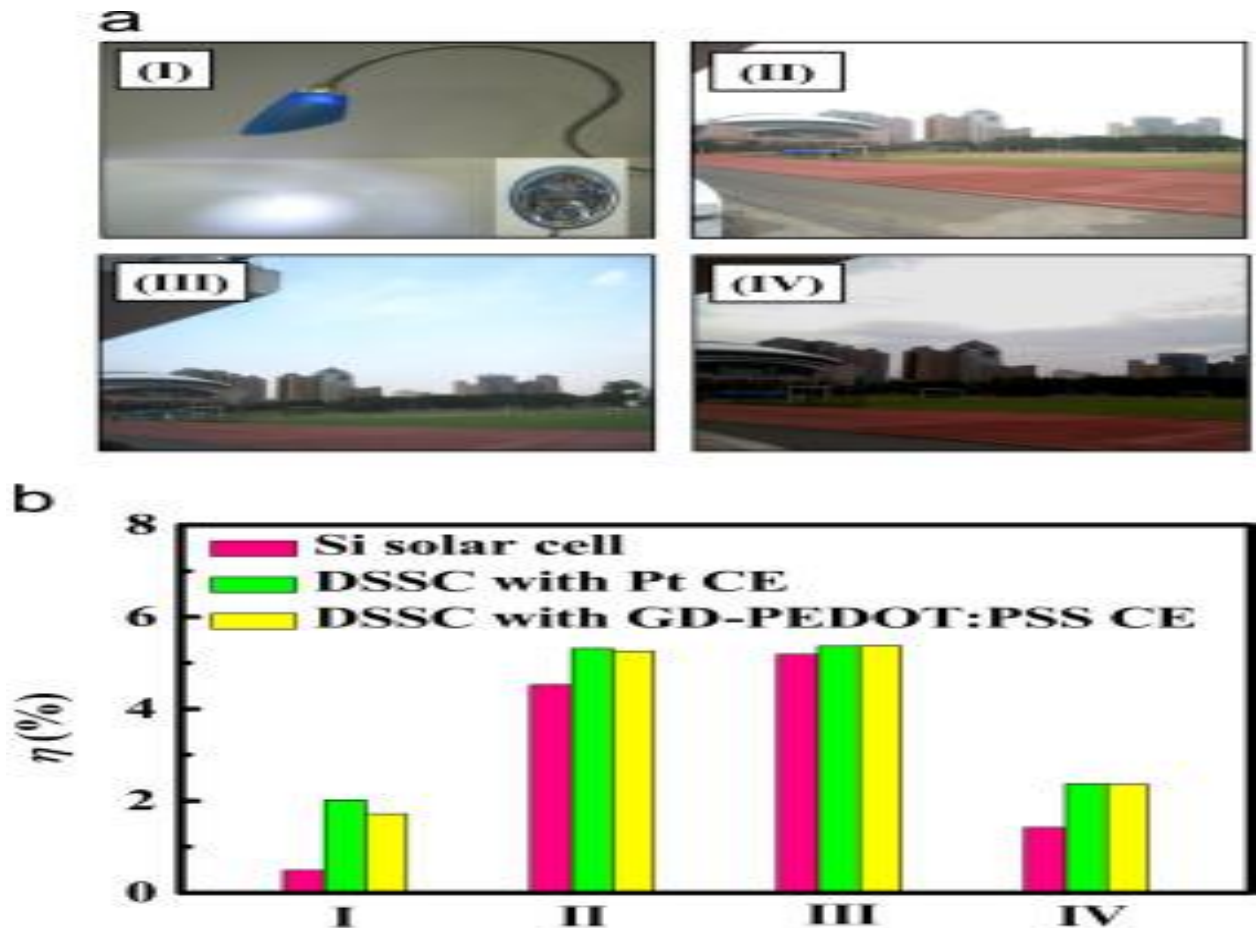


χρωστικές (oxidized dyes) και τότε αυτές οι οξειδωμένες χρωστικές θα αναγεννηθούν γρήγορα από τα ιόντα στον ηλεκτρολύτη, έτσι τα λιγότερα ιόντα του τριαδικού καταλύτη πρέπει να αναγεννηθούν στην επιφάνεια του αντίθετου ηλεκτροδίου. Ως εκ τούτου, κάτω από συνθήκες χαμηλού φωτισμού ακτινοβολίας, η GD-PEDOT: PSS CE είναι ικανό να παρέχει επαρκή φόρτιση για τη μείωση των τριαδικών  $I_3^-$  ιόντων και δείχνοντας μια συγκριτική απόδοση προς το Pt CE. Οι παραπάνω φωτοβολταϊκές επιδόσεις των ηλιακών κυψελών πραγματοποιήθηκαν όλες κάτω από το προσομοιωμένο ηλιακό φως.



**Εικόνα 3.8 Μια σχηματική αναπαράσταση της μεταφοράς φορτίου σε ηλιακή κυψέλη DSSC.** [3.36]

Στην **Εικόνα 3.9** παρουσιάζονται οι αποδόσεις των κυψελών κάτω από διάφορες πραγματικές περιπτώσεις φωτισμού εσωτερικού και εξωτερικών χώρων. Η **Εικόνα 3.9 a** δείχνει (I) ένα λευκό φως από LED, στο (II), μια μεσημεριάτικη συννεφώδης ημέρα, στο (III) μια πολύ πρωινή ημέρα (IV) μια απογευματινή ημέρα με την δύση του ηλίου. Στην **Εικόνα 3.9 b**, τα DSSC δείχνουν καλύτερη απόδοση από τις φωτοβολταϊκές κυψέλες πυριτίου κάτω από τις πραγματικές συνθήκες. Επίσης, παρουσιάζεται ότι τα DSSCs με GD-PEDOT: PSS CE και με Pt CE δείχνουν παρόμοιες επιδόσεις σε δοκιμές σε ίδια περιβάλλοντα πεδίου. Εν συντομία, αυτές οι δοκιμές πεδίου καταδεικνύουν ότι, υπό ακτινοβολία χαμηλού φωτισμού ή άλλων συνθηκών φωτισμού, τα οικονομικά αποδοτικά GD-PEDOT: PSS CE, σε σύγκριση με τα ακριβά Pt CE, ανοίγουν το δρόμο για την εμπορική προώθηση των DSSCs κα, ως εκ τούτου, την αύξηση της ανταγωνιστικότητας των DSSCs στις αγορές ηλιακών κυψελών.



**Εικόνα 3.9 Αποδόσεις φωτοβολταϊκών κυψελών σε όλες τις πραγματικές συνθήκες φωτισμού. [3.37]**

Φτάνοντας στο τέλος, καταλήγουμε σε ένα συμπέρασμα ότι η ταινία GD-PEDOT: PSS έχει μια τραχιά επιφάνεια, με υψηλή αγωγιμότητα ηλεκτρονίων, μια εξαιρετική ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα και χαμηλή αντίσταση μεταφοράς φορτίου προς την αναγωγή στην αντίδραση της οξείδωσης, που επιτυγχάνει απόδοση έως 7,36%, το οποίο είναι πολύ υψηλότερο από αυτό του κυτάρου με την αρχική ταινία PEDOT: PSS CE (5,14%) και είναι κοντά σε εκείνη των κυψελών με βάση πλατίνα (8,46%). Οι ηλιακές κυψέλες DSSCs με το GD-PEDOT: PSS CE δείχνουν την ανώτερη απόδοση σε συνθήκες χαμηλού φωτισμού (ένταση φωτός  $<13.5 \text{ mW cm}^{-2}$ ), σε σύγκριση με τις συμβατικές ηλιακές κυψέλες. Αυτή η μελέτη δείχνει ότι μεμβράνη GD-PEDOT: PSS για τις ηλιακές κυψέλες DSSCs ανοίγει το δρόμο για αποδοτικές συσκευές συγκομιδής φωτός για έξυπνο κτίριο και έξυπνο σπίτι. [3.38-3.41]

### 3.3 Βελτίωση στην απόδοση των φωτοβολταϊκών διατάξεων πολυμερών με χρήση γραφενίου.

Η οργανική ύλη ετεροεπαφών όγκου (BHJ: BulkHeteroJunctions) ηλιακών κυψελών έχουν προσελκύσει την προσοχή λόγω του πλεονεκτήματος της ευελιξίας, του χαμηλού κόστους και της ευκολίας στην επεξεργασία τους. Η κλασική ύλη ετεροσυνδεδεμένων ηλιακών κυψελών περιλαμβάνει ένα συζευγμένο πολυμερές που αναμιγνύεται με παράγωγα φουλλερενίου PCBM (φουλλερένιο είναι ένα μόριο άνθρακα, με τη μορφή μιας κοίλης σφαίρας) που έχει σαν αποτέλεσμα η απόδοσή του να υπερβαίνει το 11% . [3.42] Μια άλλη προσέγγιση είναι η χρήση ενός μίγματος ημιαγωγικών πολυμερών για διάστασεις εξιτονίου (πρόκειται για ένα ηλεκτρικά ουδέτερο κανάλι που υπάρχει σε ημιαγωγούς και μπορεί να μεταφέρει ενέργεια χωρίς να μεταφέρει καθαρό ηλεκτρικό φορτίο) με τη δυνατότητα για βελτιωμένη φασματική κάλυψη. Σε γενικές γραμμές, οι συσκευές με αυτό το μίγμα είναι πολύ λιγότερο αποτελεσματικές, με λίγες εξαιρέσεις βέβαια .

Η χαμηλή απόδοση οφείλεται στην πολύπλοκη συμπεριφορά φάσης και στην σημαντικά χαμηλή κινητικότητα μεταφοράς . Ένα τέτοιο τυπικό σύστημα μίγματος περιλαμβάνει πολυμερή ημιαγωγίμο P3HT (πολυτρίο εξυλοθειόφαινο:3-hexylthiophene) και πολυμερή F8BT (9,9-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole: πολυδυσκοκτιοφλουρένιο-μπενζοθιαδιαζολιο).[3.43] Τα φάσματα απορρόφησης και φθορισμού των πολυμερών αυτών είναι συμπληρωματικά και διαθέτουν την απαιτούμενη επικάλυψη των ενεργειακών επιπέδων για διαστάσεις εξιτονίου στη διεπιφάνεια. Παρ' όλα αυτά, οι επιδόσεις του μίγματος δεν είναι καλές, με βαθμό απόδοσης 0,13%. Η απόδοση βελτιώθηκε όταν υποβλήθηκε σε επεξεργασία χρησιμοποιώντας έναν πρόσθετο διαλύτη δια της ανόπτησης ή με την προσθήκη ναοϊνών P3HT .[3.44]

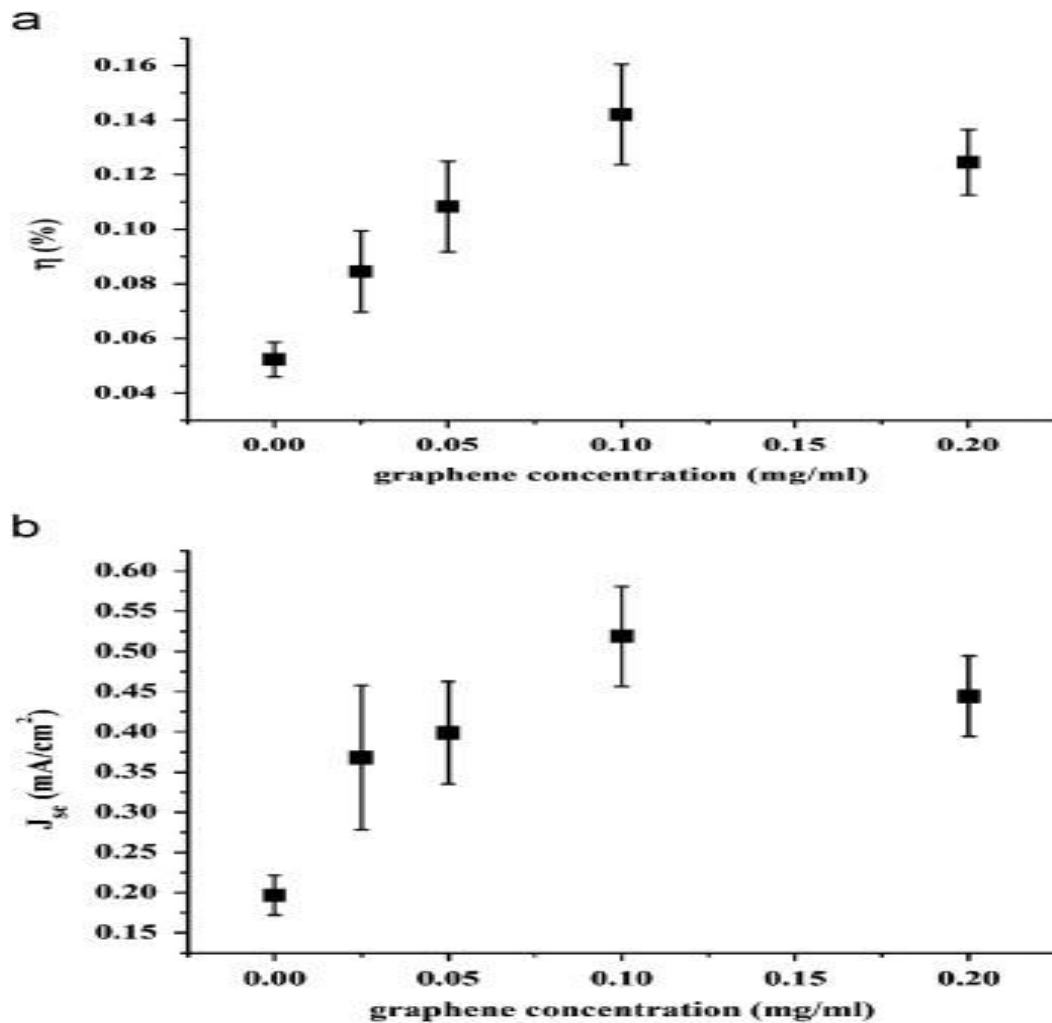
Το γραφένιο χρησιμοποιείται όλο και περισσότερο σε οπτικές συσκευές και σύνθετα υλικά λόγω της άριστης διαπερατότητας του, του υψηλού ποσοστού φόρτισης (high charge) και της θερμικής αγωγιμότητας του . Το απλό γραφένιο έχει καλύτερες ηλεκτρικές ιδιότητες από οξειδίο του γραφενίου (GO) και από το μειωμένο οξειδίο του γραφενίου (RGO) . Οι συσκευές που κατασκευάζονται από ογκώδη υλικά ετεροσυνδεδεμένων ηλιακών κυψελών με βάση P3HT και GO , επιτυγχάνουν απόδοση κατά 1,1% για τις κυψέλες με 10% GO κατά βάρος, το οποίο αποτελεί έκπληξη, διότι το GO έχει χαμηλό φορτίο κινητικότητας. [3.45-3.47] Η χρήση RGO με ενισχυμένο άζωτο σε μίγμα P3HT / PCBM (αναλογία βάρους 1: 1), έβγαλε ένα αυξημένο ποσοστό απόδοσης κατά 40%. Πρόσφατα, ένας συνδυασμός P3HT / PCBM (σε αναλογία βάρους 1: 1) κυψελών με γραφένιο έδειξε μια αύξηση απόδοσης 15%, που αποδίδεται στην αύξηση της κινητικότητας της πολικότητας . Το θέμα αφορά την χρήση του απλού γραφενίου για την βελτίωση της απόδοσης των συσκευών P3HT / PCBM σε μια αντισυμβατική αναλογία βάρους (10:1) . Τα αποτελέσματά έδειξαν ότι ήταν δυνατόν να κατασκευαστούν συσκευές σε μεγάλο κλάσμα φωτοενεργού υλικού και να διατηρούν τα οφέλη της απόδοσης μιας ύλης ετεροσυνδεδεμένων ηλιακών κυψελών.[3.48] Έτσι στη μελέτη, θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα ενός μίγματος πολυμερών P3HT και F8BT, που θα

αποδώσουν μια τριπλάσια αύξηση στην απόδοση σε σχέση με μη τροποποιημένα συστήματα με την προσθήκη του γραφενίου.

Σε πειραματική διάταξη το απλό γραφένιο (PG: Pure Graphene) μπορεί να παραχθεί από απολέπιση μείγματος διαλύτη γραφίτη σε μορφή σκόνης. Το υπερκείμενο υγρό διάλυμα σε φυγοκέντρωση (10.000 rpm, για 1 λεπτό) έχει συγκέντρωση 0,2 mg/mol.[3.49-3.50] Στη συνέχεια το απλό γραφένιο, μεταφέρεται σε ξυλόλιο (είναι ένας αρωματικός υδρογονάνθρακας) με ρυθμό εξάτμισης στους 100°C. Η Raman φασματοσκοπία έδειξε ένα μείγμα από μονές και πολυεπίπεδες στοιβάδες. Το πλευρικό μέγεθος ήταν 200 nm, χρησιμοποιώντας δυναμική σκέδασης φωτός.

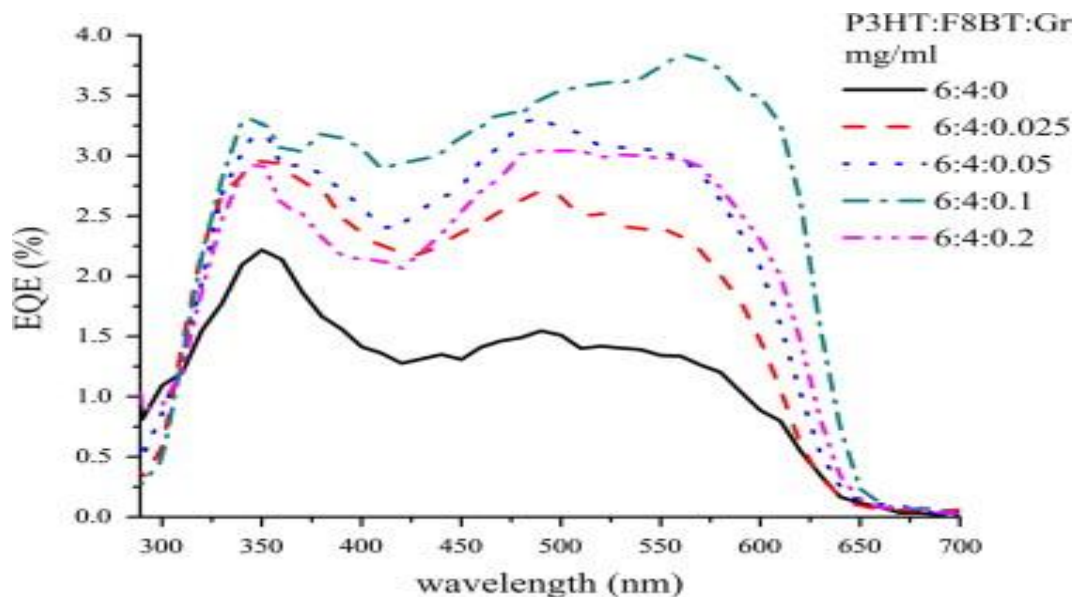
Οι κυψέλες κατασκευάζονται σε N<sub>2</sub> από κυκλική επίστρωση P3HT / F8BT / PG από ξυλόλιο σε PEDOT:PSS (50 nm) με επικάλυψη ITO σε υπόστρωμα γυαλιού. Η σύνθεση P3HT και F8BT ήταν πάντα παρούσα σε μία αναλογία 6:4 κατά βάρος, αλλά η συγκέντρωση κυμαίνεται μεταξύ 6 και 10 mg/mol για να μεταβάλλει το πάχος της συσκευής.[3.51-3.55] Οι κυψέλες θερμαίνονται για 30 λεπτά σε N<sub>2</sub> στους 50 °C, ακολουθούμενο από θερμική εξάτμιση του φθορίου του λιθίου (LIF) (~ 1 nm) και του αλουμινίου (Al) (200 nm). Η τελική ανόπτηση ήταν στους 150 °C για 10 λεπτά σε N<sub>2</sub>. Τα χαρακτηριστικά τάσης-ρεύματος των συσκευών μετρήθηκαν με ένα ηλεκτρόμετρο (Keithley) υπό φωτισμό AM 1.5 G (ένταση ακτινοβολίας είναι 100 mW / cm<sup>2</sup>) με ενεργό εμβαδόν συσκευής του 2\*2mm<sup>2</sup>. Οι εξωτερικές κβαντικές αποδόσεις (EQE: External Quantum Efficiency) μετρήσεων έγιναν χρησιμοποιώντας έναν διπλό κανάλι ενισχυτή οπτικών λεπίδων και κλασσικού ανιχνευτή, χρησιμοποιώντας την ίδια λάμπα Xenon με εκείνη που χρησιμοποιήθηκε στις μετρήσεις λευκού φωτός JV. Η απόδοση της μετατροπής ισχύος υπολογίστηκε με τη μέγιστη ισχύ εξόδου που διαιρείται με την ένταση φωτισμού.[3.56]

Στην **Εικόνα 3.10 (a)&(b)** φαίνεται η απόδοση και η πυκνότητα ρεύματος (αντίστοιχα) του βραχυκυκλώματος ( $J_{sc}$ ) των κυψελών που γίνονται από την αναλογία P3HT/F8BT (6/4 mg/ml) ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του γραφενίου.[3.57] Τόσο η απόδοση όσο και η πυκνότητα ρεύματος βραχυκυκλώματος αυξήθηκαν απότομα, φθάνοντας ένα μέγιστο ποσοστό στα 0,1 mg /mol και η πυκνότητα ρεύματος βραχυκυκλώματος αυξάνεται από 0,2 mA/cm<sup>2</sup> έως 0,52 mA/cm<sup>2</sup>, ενώ η απόδοση βελτιώνεται από 0,052% κατ'ανώτατο όριο 0,14%, με μία σχεδόν τριπλάσια βελτίωση στην απόδοση σε σχέση με τα κυψέλες χωρίς (PG). Η **Εικόνα 3.10** δείχνει τις καμπύλες  $J$ - $V$  των κυψελών στο σκοτάδι και κάτω από φωτισμό. [3.58] Ως εκ τούτου, η υψηλή απόδοση προέρχεται εξ ολοκλήρου από τη μεγαλύτερη τρέχουσα δημιουργία από (PG), η οποία ενισχύει τόσο τη συλλογή και τη μεταφορά φορτίου. Η πυκνότητα ρεύματος βραχυκυκλώματος  $J_{sc}$  αυξάνεται αρχικά επειδή το PG επιτρέπει οδούς για τη μεταφορά φορτίου.



**Εικόνα 3.10** (a) απόδοση και (b) πυκνότητα ρεύματος βραχυκυκλώματος  $J_{sc}$  των P3HT/ F8BT κυψελών ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του γραφενίου. [3.57]

Η **Εικόνα 3.11** δείχνει την εξωτερική κβαντική απόδοση (EQE: External Quantum Efficiency) των κυψελών κάτω από ακτινοβολία AM1.5. Η EQE ενισχύεται με την προσθήκη του γραφενίου και είναι η υψηλότερη για τις συγκεντρώσεις PG 0,1 mg /mol. Οι ποικίλες εξωτερικές κβαντικές αποδόσεις EQEs αποκαλύπτουν τις αλλαγές στη μορφολογία του πολυμερούς με την εισαγωγή του γραφενίου.[3.59] Η αύξηση των εξωτερικών κβαντικών αποδόσεων εκδηλώνονται πάνω από ένα ευρύ φάσμα (300-650 nm), αλλά προεξέχουν στην περιοχή 450-650 nm. Η αύξηση σε αυτή την περιοχή έχει μια πολύ μεγαλύτερη σχετική αύξηση [ $\sim 200\%$  vs  $50\%$ ] από πάνω από τα βραχύτερα μήκη κύματος, υποδεικνύοντας μεγαλύτερη συνεισφορά λόγω P3HT αναδιοργάνωσης αλυσίδας με την παρουσία του PG.



**Εικόνα 3.11 Δεδομένα εξωτερικών κβαντικών αποδόσεων EQE των κυψελών P3HT / F8BT ως συνάρτηση της συγκέντρωσης γραφενίου. [3.59]**

Οι τιμές πυκνότητας ρεύματος του βραχυκυκλώματος  $J_{sc}$  που καταγράφηκαν είναι υπό διαφορετικές εντάσεις φωτισμού για να εξετάσουν τις μεταφορές φορτίου και την συμπεριφορά. Σε χαμηλή ένταση, ο μονομοριακός ανασυνδυασμός συμβαίνει, σε ένα κινητό φορτίο που ανασυνδυάζεται με ένα ακίνητο παγιδευμένο φορτίο, ενώ ο διμοριακός ανασυνδυασμός συμβαίνει όταν δύο κινητά φορτία εξουδετερώσουν το ένα το άλλο μετά τη διάχυση. Καθώς το φως αυξάνει την ένταση του, η μεταφορά φορτίου αυξάνει την πυκνότητα. [3.60-3.61]

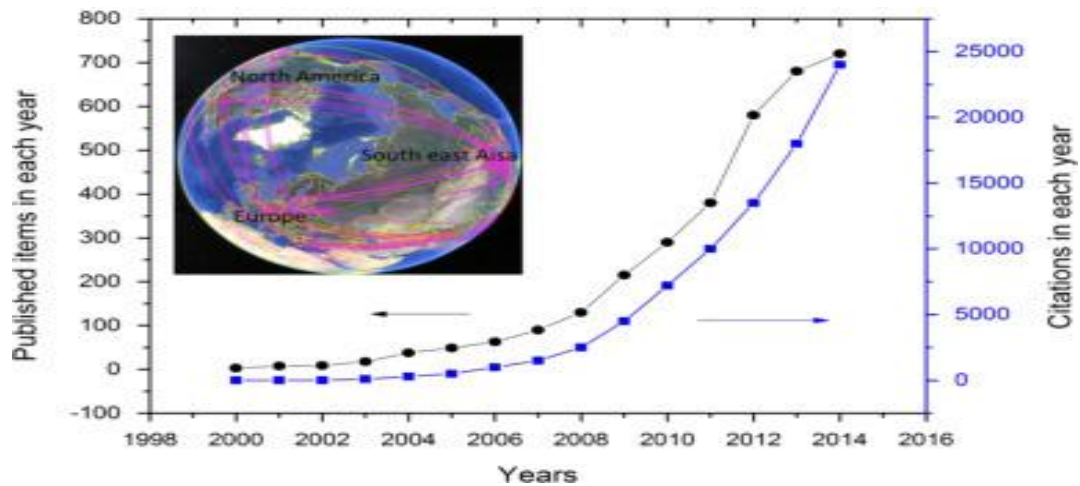
Συμπερασματικά, περιγράφουμε την βελτίωση στην απόδοση των πολυμερών ηλιακών κυψελών με την προσθήκη του γραφενίου στο ενεργό στρώμα. Η αποτελεσματικότητα των κυψελών είναι μη μονοτονικά επηρεαζόμενη από την συγκέντρωση του γραφενίου που αρχικά αυξάνεται ως την κορυφή και στη συνέχεια μειώνεται. Η μέγιστη τριπλάσια αύξηση στην απόδοση επιτυγχάνεται για μια αναλογία βάρους γραφενίου από 1%. Η αύξηση των επιδόσεων οφείλεται στην πυκνότητα ρεύματος βραχυκυκλώματος, η οποία είναι ουσιαστικά υψηλότερη απ' ό,τι σε απλές κυψέλες, λόγω της καλύτερης μεταφοράς φορτίου. Επίσης, το γραφένιο οδηγείται σε μεγαλύτερο διμοριακό ανασυνδυασμό. Η συνολική επίδραση στην απόδοση της συσκευής οφείλεται σε ένα συνδυασμό φορτίων υψηλής

κινητικότητας, και οδηγεί σε μια σύνθετη εξάρτηση με το πάχος και την περιεκτικότητα γραφενίου.

### 3.4 Η πρόοδος στην εξέλιξη των φωτοβολταϊκών κυψελών.

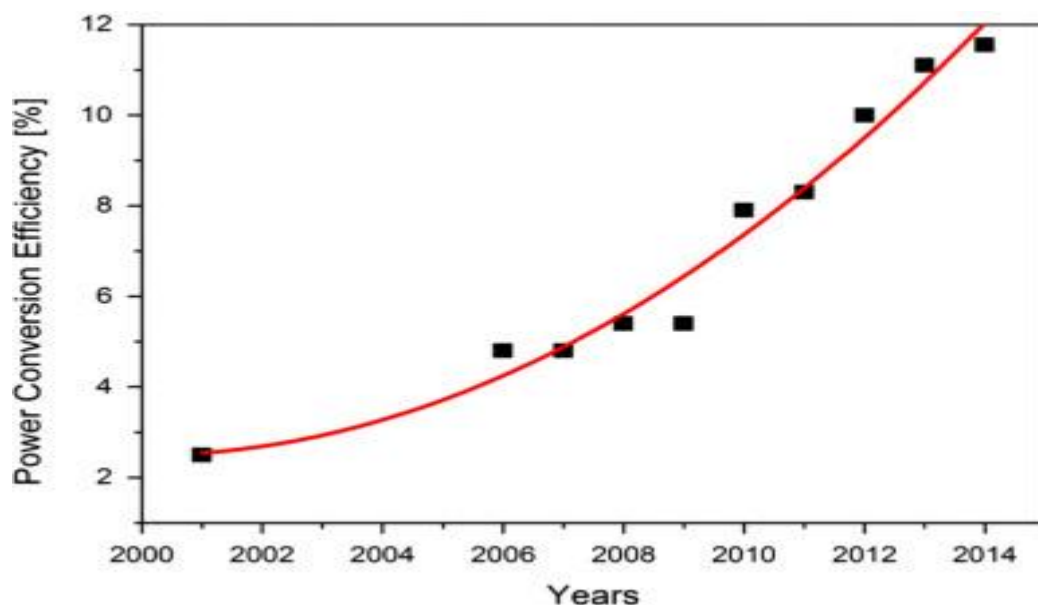
Η αξιοποίηση της άφθονης και καθαρής ηλιακής ενέργειας είναι μια από τις πιο ελπιδοφόρες προσεγγίσεις για την επίλυση των συνεχών αυξανόμενων ενεργειακών προβλημάτων που προκαλούνται από την εξάντληση των μη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Οι συσκευές που μετατρέπουν την ενέργεια των φωτονίων απευθείας σε ηλεκτρισμό, δηλαδή οι φωτοβολταϊκές ηλιακές κυψέλες, έχουν αναπτυχθεί μέσα από πολλές γενιές. Η πρώτη γενιά φωτοβολταϊκών βασιζόταν σε κρυσταλλικό πυρίτιο με υψηλή απόδοση, αλλά συνοδευόταν επίσης από το υψηλό κόστος των πολύ παχών υποστρωμάτων αρκετών εκατοντάδων μικρών (που απαιτούνται για την αποτελεσματική απορρόφηση φωτονίων σε πυρίτιο) και από τις διεργασίες κενού για την κατασκευή μη ελαττωματικών κρυσταλλικών μεμβρανών.[3.62] Η εμφάνιση της 2ης γενιάς με βάση ανόργανους ημιαγωγούς λεπτής μεμβράνης, όπως το άμορφο πυρίτιο, χαλκός ινδίου γαλλίου σεληνιδίου (CIGS: copper indium gallium selenide) και το τελλουρίδιο του καδμίου (CdTe), είχε ως στόχο να αντιμετωπίσει το ζήτημα του υψηλού κόστους των ηλιακών κυψελών της πρώτης γενιάς, μέσω της χρήσης τεχνολογίας λεπτών ταινιών. Ωστόσο, το κόστος της ηλεκτρικής ενέργειας που παράγεται από τις ηλιακές κυψέλες της δεύτερης γενιάς εξακολουθεί να είναι υψηλό, γεγονός που με τη σειρά του προώθησε την εξερεύνηση της τρίτης γενιάς των αναδυόμενων ηλιακών κυψελών, με στόχο να παράγει ηλεκτρισμό με χαμηλότερο κόστος από τις αντίστοιχες ηλιακές κυψέλες. Οι ανερχόμενες ηλιακές κυψέλες εκμεταλλεύονται με κάποιο τρόπο τις πρόσφατες εξελίξεις στη νανοτεχνολογία και την ανάπτυξη μοριακών ημιαγωγών, όπως τις κβαντικές κουκίδες, τα νανοσωματίδια ημιαγωγών, τις λεπτές μεμβράνες ενός νανομέτρου αλλά και τις νανοδομές.[3.63-3.65]

Τα περισσότερα υποστρώματα ανερχόμενων ηλιακών κυψελών μπορούν να υποβληθούν σε επεξεργασία σε διάλυμα και να κατασκευαστούν χρησιμοποιώντας διαδικασίες χαμηλού κόστους. Ως εκ τούτου, οι λύσεις για επεξεργασία των ηλιακών κυψελών έχουν προσελκύσει τεράστια προσοχή, όχι μόνο λόγω της αυξανόμενης απόδοσης και του χαμηλού κόστους τους, αλλά και για την ευνοϊκή σχέση απόδοσης προς το βάρος, για την εύκολη κατασκευή τους και για το χαμηλό περιβαλλοντικό αντίκτυπο. Σύμφωνα με τα προαναφερθέντα πλεονεκτήματα υποδεικνύουν ότι οι ανερχόμενες ηλιακές κυψέλες έχουν τη δυνατότητα να φέρουν επανάσταση στη βιομηχανία φωτοβολταϊκών. Επίσης, σύμφωνα με την βάση δεδομένων ISI Web of Science, σε μια ανάλυση που δημοσίευσε, μπορεί να διαπιστωθεί ότι ο αριθμός των δημοσιεύσεων το 2014 ήταν πάνω από 700 από περίπου 6212 ερευνητικά έγγραφα με 24000 αναφορές όπως φαίνεται στην **Εικόνα 3.12**. Αυτή η τεράστια αύξηση των ερευνητικών δραστηριοτήτων στον τομέα αυτό προέκυψε από την τεράστια ζήτηση για εξεύρεση αποδοτικών και χαμηλού κόστους ανανεώσιμων πηγών ενέργειας.[3.66]



**Εικόνα 3.12 Απεικόνιση της αύξησης των ακαδημαϊκών ιδρυμάτων στον κόσμο που ασχολούνται με την έρευνα των πολυμερών ηλιακών κυψελών.[3.67]**

Στην **Εικόνα 3.13** συνοψίζεται η αυξανόμενη τάση της απόδοσης μετατροπής ισχύος (PCE) των PSCs από το 2001 έως το 2014. Αυτή η αξιοσημείωτη πρόοδος υποδηλώνει ότι οι πολυμερείς ηλιακές κυψέλες έχουν τη δυνατότητα να ανταγωνιστούν τις παραδοσιακές ανόργανες φωτοβολταϊκές γεννήτριες, αν βέβαια αντιμετωπιστούν τα θέματα σταθερότητας της συσκευής, της διάρκειας ζωής και της μεγάλης κλίμακας κατασκευής. Προκειμένου να διατηρηθεί η τρέχουσα προοδευτική κατάσταση, πρέπει να αυξηθεί περαιτέρω η αποτελεσματικότητά τους και να βελτιωθεί η σταθερότητά τους.



**Εικόνα 3.13 Αλλαγή της αποδοτικότητας μετατροπής ισχύος (PCE) των PSC από το 2001 έως το 2014. [3.68]**

Από τότε, που ανακαλύφθηκε το γραφένιο έχει διερευνηθεί ευρέως και εφαρμόζεται σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών στον τομέα των ενεργειακών συσκευών. Ειδικότερα,



το γραφένιο έχει διερευνηθεί σε μεγάλο βαθμό για τη μετατροπή της φωτοβολταϊκής ενέργειας. Κυρίως, η μεγάλη αυτή εξάπλωση στον τομέα της μετατροπής της φωτοβολταϊκής ενέργειας οφείλεται στη δυνατότητα εκμετάλλευσης του ως ημιαγωγός που σχετίζεται με τις κινητικές μεταφορικές ικανότητες του υψηλού φορτίου.[3.69-3.70] Λόγω αυτών των ιδιοτήτων, έχει εφαρμοστεί σε ηλιακές κυψέλες που βασίζονται στο πυρίτιο αλλά και σε DSSC ηλιακές κυψέλες. Παρατηρήθηκαν επίσης χημικά παραγόμενες μορφές του γραφενίου, που ελήφθησαν από οξειδίο του γραφίτη. Το οξειδίο του γραφενίου μπορεί να μειωθεί χρησιμοποιώντας θερμικές κατεργασίες ή χημικά αντιδραστήρια διαφόρων τύπων σε μειωμένο οξειδίο του γραφενίου (rGO). Επίσης, το γραφένιο λόγω των πλεονεκτημάτων του, συνέβαλε στην συνεχή έρευνα πάνω στο τομέα των φωτοβολταϊκών ώστε να εκμεταλλευτούν με τον καλύτερο δυνατό τρόπο την ηλιακή ενέργεια. Η ανάπτυξη της τεχνικής CVD, βοήθησε στην απόκτηση υψηλών ποιότητας φύλλων γραφενίου. Έτσι, μεμβράνες γραφενίου που κατασκευάστηκαν μπορούν να χρησιμοποιηθούν ώστε να έχουμε φωτοβολταϊκές κυψέλες με υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και βελτιωμένη απόδοση ενέργειας. Αυτές οι διαθέσιμες μορφές γραφενίου ενσωματώθηκαν ταχέως μέσα σε φωτοβολταϊκές συσκευές διαφόρων τύπων που θα επιτρέψουν την περαιτέρω βελτίωσή τους με την πάροδο του χρόνου.[3.71]

Ο σημαντικότερος παράγοντας σε κάθε κλάδο είναι το ζήτημα του κόστους και η τεχνολογία των πολυμερών ηλιακών κυττάρων δεν αποτελεί εξαίρεση. Τα αποφασιστικά κριτήρια για την είσοδο στην αγορά μιας νέας τεχνολογίας ηλιακών κυψελών για να γίνει επιτυχής ανταγωνιστής καθορίζεται από το κόστος επεξεργασίας, των υλικών κατασκευής, την εγκατάσταση, την διάθεσης τους, καθώς και από τη διάρκεια ζωής και τη σταθερότητα των κυψελών και από περιβαλλοντικές επιρροές. Η Βιολογική Ηλεκτρονική Εταιρεία θεωρεί ότι θα έχει αποτελεσματικότητα άνω του 10%, η διάρκεια ζωής θα είναι 5-20 χρόνια και το μακροπρόθεσμο κόστος μικρότερο από 0,5 € / ηλεκτρικής ενέργειας και μπορεί να καταστήσει τις ηλιακές κυψέλες οργανικά πιο ανταγωνιστικές από άλλες φωτοβολταϊκές τεχνολογίες. Σύμφωνα, με την ανάλυση κόστους για τις ηλιακές κυψέλες το κόστος επεξεργασίας σε μεγάλης κλίμακας πολυμερών ηλιακών κυψελών θα καταλαμβάνει μόνο το 2% του συνολικού κόστους, ενώ το υπόλοιπο θα είναι το κόστος υλικών. Επιπλέον, αποδείχθηκε ότι η ηλεκτρική ενέργεια θα κοστίζει από 0,05-0,6 € / ηλεκτρικής ενέργειας σε ένα σενάριο βιομηχανικής επεξεργασίας, το οποίο αποδεικνύει ότι η τεχνολογία πολυμερών ηλιακών κυψελών, θα είναι μια ανταγωνιστική ενεργειακή τεχνολογία. [3.72]

Ως εκ τούτου, η ανάπτυξη νέων και σταθερών υλικών με χαμηλό κόστος φαίνεται μια ορθολογική μέθοδος για την αντιμετώπιση του προβλήματος κόστους. Ένα επιτυχημένο υλικό ηλιακής κυψέλης θα πρέπει να είναι σταθερό έναντι του φωτισμού, του οξυγόνου και της υγρασίας και θα πρέπει να έχει αποδεκτή ικανότητα μετατροπής φωτονίων σε ηλεκτρόνια. Τέλος, το κόστος κατασκευής των κυψελών, των μονάδων και των πάνελ καθώς και το κόστος εγκατάστασής τους, συνεχώς γίνεται σκοπός των ερευνητών για να μειωθεί με το πέρασμα των χρόνων, ώστε να οδηγηθούμε στην παράλληλη επιτυχία σε κόστος κατασκευής-εγκατάστασης με το χαμηλό κόστος ηλεκτρικής ενέργειας.

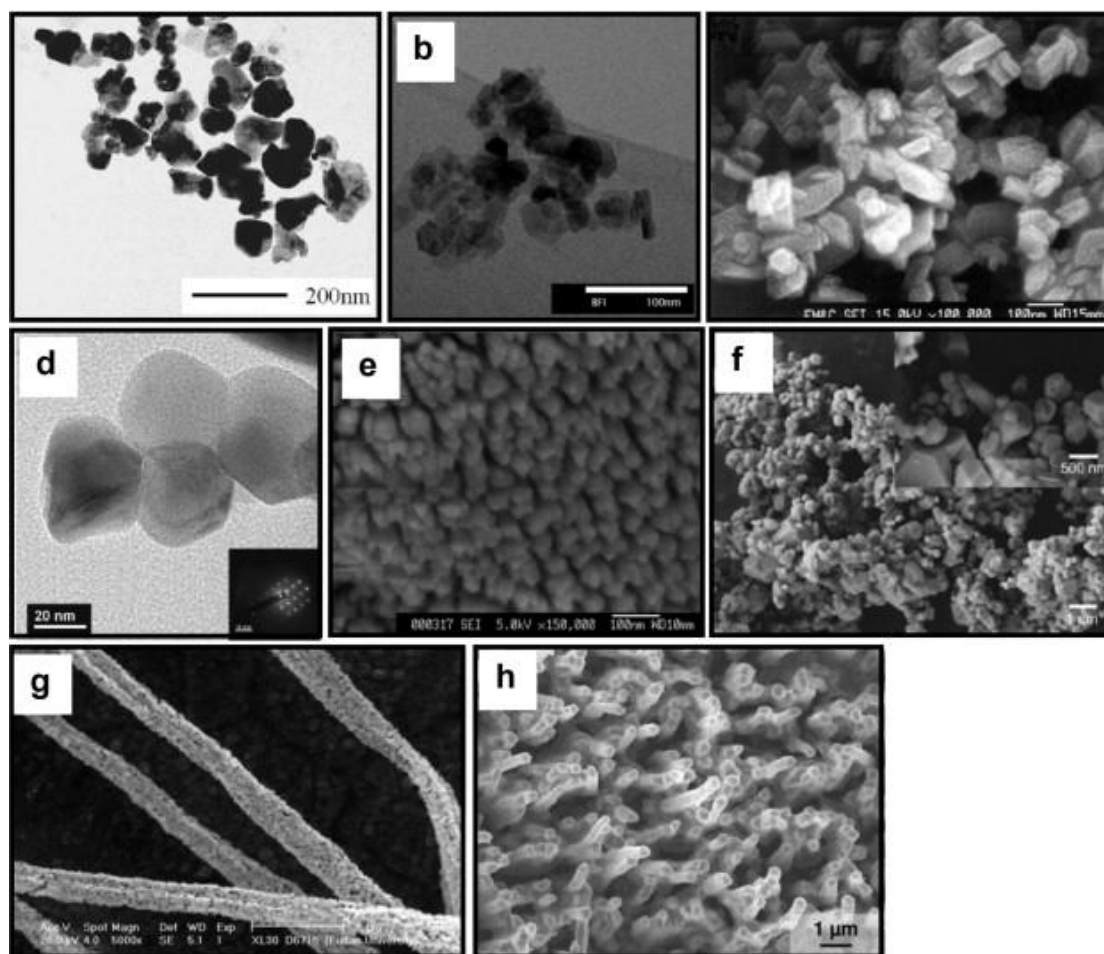
## Κεφάλαιο 4 : Το γραφένιο επιλύει το πρόβλημα με στις επιδόσεις των επαναφορτιζόμενων μπαταριών.

### 4.1 Η εξέλιξη στην τεχνολογία των μπαταριών Λιθίου.

Οι ενεργειακές τεχνολογίες σε συνδυασμό με την υπερθέρμανση του πλανήτη είναι κρίσιμα ζητήματα στον τομέα της ενέργειας. Για την μείωση του CO<sub>2</sub> που απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα, την αξιοποίηση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, (όπως η αιολική, η ηλιακή, η βιομάζα, η ενέργεια από τα κύματα της θάλασσας, η γεωθερμική) και τη μετάβαση από την καύση στις ηλεκτρικές μεταφορές είναι επείγον να περιορίσουν περαιτέρω την ρύπανση του περιβάλλοντος, που απαιτεί αξιόπιστα και φιλικά προς το περιβάλλον συστήματα αποθήκευσης ενέργειας, όπως μπαταρίες, υπερπυκνωτές, και ούτω καθεξής.[4.1] Για περισσότερο από τρεις δεκαετίες, ραγδαίες εντατικές προσπάθειες έχουν πραγματοποιηθεί για τις μπαταρίες ιόντων λιθίου (LIBs) και είναι πλέον απαραίτητες στην καθημερινή μας ζωή ως πηγές ενέργειας για πολλές φορητές ηλεκτρονικές συσκευές και ηλεκτρικά οχήματα. Στη συνέχεια, η εμπορική παραγωγή μπαταριών ιόντων λιθίου (LIB) είχε ξεκινήσει από το 1991 από τη SONY, μετά την οποία οι τάσεις για την σμίκρυνση των ηλεκτρονικών συσκευών έχουν οδηγήσει σε πρωτοφανή αύξηση των μπαταριών ιόντων λιθίου. Αυτά τα άμεσα αποτελέσματα της προόδου από την ανάπτυξη των νέων ηλεκτροδίων και ηλεκτρολυτικών υλικών, με την ταυτόχρονη αύξηση της ενεργειακής πυκνότητας των εμπορικών μπαταριών, έχουν διπλασιαστεί τις τελευταίες δύο δεκαετίες.[4.2-4.7]

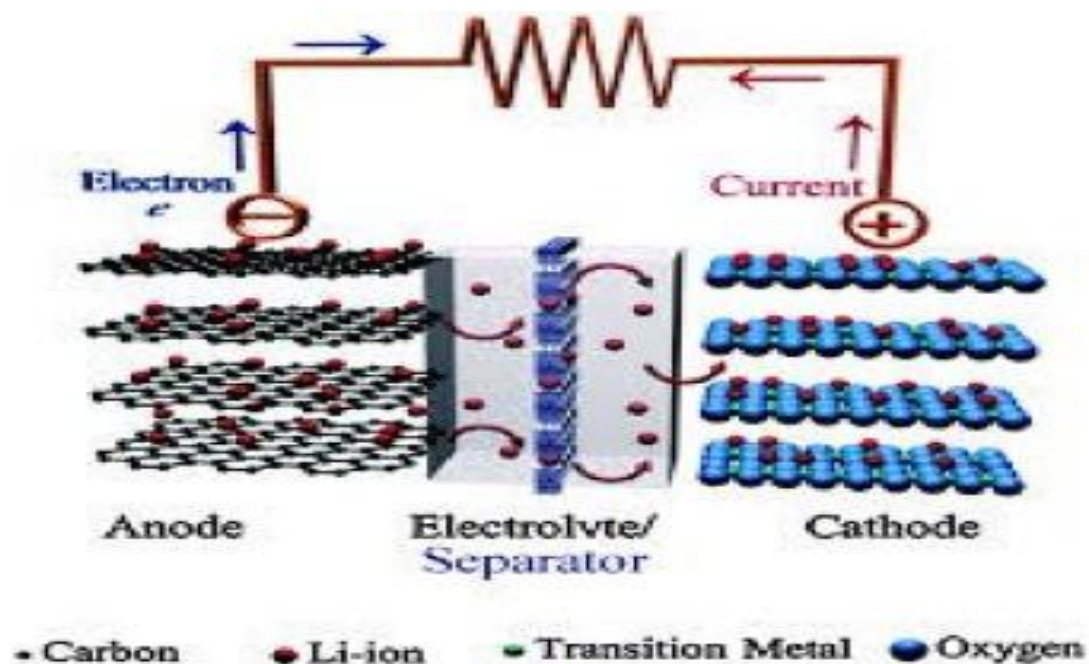
Πιστεύεται ότι τα νανομεγέθη και τα νανοδομημένα υλικά είναι σε θέση να αναπτύξουν νέες δυνατότητες από την πλευρά της ενεργειακής πυκνότητας, με εξαιρετικά δυνατή ικανότητα φόρτισης-εκφόρτισης και εν συνεχεία σε ανακύκλωση. Για παράδειγμα, η γρήγορη φόρτιση και το μεγάλο χρονικό διάστημα λειτουργίας που απαιτούνται όσον αφορά την τεχνολογία των έξυπνων συσκευών, τα νανοϋλικά μπορεί να επιτρέψουν την πραγματοποίηση των γρήγορων ταχυτήτων φόρτισης από ότι εκείνες που επιτυγχάνονται με τη χρήση συμβατικών υλικών, χωρίς σημαντική υποβάθμιση της ικανότητας αποθήκευσης.[4.8] Έτσι θα εξετάσουμε νανομεγέθη ή νανοδομημένα υλικά καθόδου αποκλειστικά για επαναφορτιζόμενες μπαταρίες ιόντων λιθίου (LIBs). Από το 1980, το οξειδίο κοβαλτίου λιθίου (LiCoO<sub>2</sub>) εξακολουθεί να θεωρείται το πιο δημοφιλές και κατάλληλο υλικό καθόδου για τους ακόλουθους λόγους: όπως η υψηλή ενεργειακή πυκνότητα, η υψηλή τάση λειτουργίας, η εύκολη σύνθεση, η καλή διατήρηση ικανότητας σε μέτριους ρυθμούς, η σταθερότητα στη περιβάλλουσα ατμόσφαιρα κλπ.[4.9] Στις περισσότερες περιπτώσεις, συμπεριλαμβανομένων των εμπορικών προϊόντων, το LiCoO<sub>2</sub> συντίθεται με υψηλή θερμοκρασία αντιδράσεως στερεάς κατάστασης, λόγω της ανεπαρκούς αναμίξεως και της χαμηλής δραστηριότητας των αρχικών υλικών. Η παρατεταμένη θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να προκαλέσει αναπόφευκτη αναταραχή της σκόνης και των ελαττωματικών προϊόντων λιθίου λόγω της εξάτμισης του συστατικού του λιθίου, η οποία δεν είναι ευνοϊκή όσον αφορά την ικανότητα στη διατήρησή της κατά τη διάρκεια της εκτεταμένης ανάδευσης.[4.10] Για αυτούς τους λόγους, διάφοροι συνθετικοί μέθοδοι έχουν χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή υψηλής ποιότητας LiCoO<sub>2</sub> με νανομεγέθη και νανοδομές όπως: sol-gel (η διαδικασία αυτή είναι μια μέθοδος για την παραγωγή στερεών υλικών από μικρά

μόρια), η ηλεκτροστατική, διαδικασία διαλυμένου άλατος, η καύση, η υπερηχητική ακτινοβολία, η ταχεία θερμική ανόπτηση, η υδροθερμική, η ανοδική οξείδωση κλπ. Ενδιαφέρον γεγονός αποτελεί ότι οι προαναφερθείσες συνθετικές μέθοδοι δεν απαιτούν υψηλή θερμοκρασία για την παραγωγή νανοσωματιδίων  $\text{LiCoO}_2$ . Όπως φαίνεται στην **Εικόνα 4.1** απεικονίζεται η νανοκρυσταλλική δομή του  $\text{LiCoO}_2$  με (a) τη ταχεία θερμική ανόπτηση (b) τη υδροθερμική μέθοδο (τεχνικές μέθοδοι κρυσταλλώσεως ουσιών από υδατικά διαλύματα υψηλής θερμοκρασίας σε υψηλές πιέσεις) (c) την αντίδραση παλινδρόμησης (d) την μέθοδο της καύσης (e) & (f) την μέθοδο διαλυμένου άλατος (g) τις νανοϊνες  $\text{LiCoO}_2$  από υψηλή ηλεκτροστατική συχνότητα και (h) τις νανοράβδους  $\text{LiCoO}_2$  με τη μέθοδο ανοδικής οξείδωσης (η ανοδική οξείδωση αυξάνει την αντίσταση στη διάβρωση και αντοχή στη φθορά, και παρέχει καλύτερη πρόσφυση).



**Εικόνα 4.1** Εικόνα της νανοκρυσταλλικής δομής  $\text{LiCoO}_2$  με (a) ταχεία θερμική ανόπτηση (b) υδροθερμική μέθοδο (c) αντίδραση παλινδρόμησης (d) μέθοδο της καύσης (e) & (f) την μέθοδο διαλυμένου άλατος (g) τις νανοϊνες  $\text{LiCoO}_2$  από υψηλή ηλεκτροστατική συχνότητα και (h) νανοράβδοι  $\text{LiCoO}_2$  με τη μέθοδο ανοδικής οξείδωσης. [4.10]

Τα προϊόντα κρυσταλλικότητας νανομεγεθών δεν έχουν αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες εκτός και εάν γίνονται με υδροθερμική μέθοδο και μέθοδο διαλυμένου άλατος (είναι άλας το οποίο είναι στερεό σε κανονική θερμοκρασία και πίεση αλλά εισέρχεται στην υγρή φάση λόγω της αυξημένης θερμοκρασίας). Για να αναστείλουμε την ανάπτυξη κρυστάλλου με υψηλή κρυσταλλικότητα, η επικάλυψη άνθρακα είναι αναγκαία για να μειωθεί η επιφάνειά του, επειδή η παρουσία του διοξειδίου του άνθρακα δεν επιτρέπει την άμεση επαφή μεταξύ των σωματιδίων να αυξάνονται, έτσι ώστε τα προϊόντα μπορούν να παραμείνουν ως νανοσωματίδια.[4.11-4.13] Ένα σχηματικό διάγραμμα για την μπαταρία ιόντων λιθίου παρουσιάζεται στην **Εικόνα 4.2**, όπου ο γραφίτης χρησιμοποιείται ως υλικό ανόδου και το  $\text{LiCoO}_2$  ως υλικό καθόδου.



**Εικόνα 4.2 Σχηματικό διάγραμμα μπαταρίας ιόντων λιθίου.** [4.63]

Κλείνοντας την ενότητα, φτάνουμε στο συμπέρασμα ότι τα νανομεγέθη, τα νανοδομημένα υλικά και τα υλικά σε νανοκλίμακα είναι πλέον κοινά σε εφαρμογές μπαταριών ιόντων λιθίου (LIBs), ιδίως για την τροποποίηση και την αναβάθμιση των επιδόσεων των ηλεκτροδίων.[4.14] Για την απόκτηση υψηλής ποιότητας νανοϋλικών, η σύνθεση των νανοϋλικών είναι ζωτικής σημασίας, καθώς η ποιότητα των ιδιοτήτων των υλικών και των μετέπειτα λειτουργιών εξαρτώνται από τα προϊόντα. Παρά το γεγονός ότι αυτή η αναθεώρηση δεν έχει σκοπό να παρέχει μια βιομηχανική εκτίμηση των επιπτώσεων για αυτά τα νανοϋλικά, μια σύντομη αξιολόγηση κατευθύνει την περαιτέρω ανάπτυξη των υλικών καθόδου υψηλών επιδόσεων για τις επικείμενες ολοκαίνουργιες μπαταρίες ιόντων λιθίου (LIBs). Προφανώς, οι επανεξετάσεις νανοϋλικών αξίζει να ονομάζονται υλικά καθόδου υψηλών επιδόσεων, που ουσιαστικά έχουν ένα μεγάλο εμβαδόν επιφάνειας και όγκου, και η διευρυμένη

περιοχή αντίδρασης φαίνεται να είναι χρήσιμη για τη μείωση του συνολικού ρεύματος που εφαρμόζεται στα ηλεκτρόδια, σε σύγκριση με ογκώδη υλικά. [4.15-4.17] Επίσης, η διασπορά του ρεύματος είναι σε θέση να μειώσει την πίεση που φορτώνεται στα νανοσωματίδια κατά την διάρκεια της αντίδρασης υψηλού ποσοστού. Αν και αναγνωρίζουμε τα πλεονεκτήματα των νανοϋλικών, η μεγαλύτερη επιφάνεια και ο όγκος είναι επιζήμια για την ογκομετρική πυκνότητα ενέργειας, δεδομένου ότι οι εσωτερικοί χώροι τοποθέτησης των μπαταριών περιορίζονται στις συσκευές.[4.18]

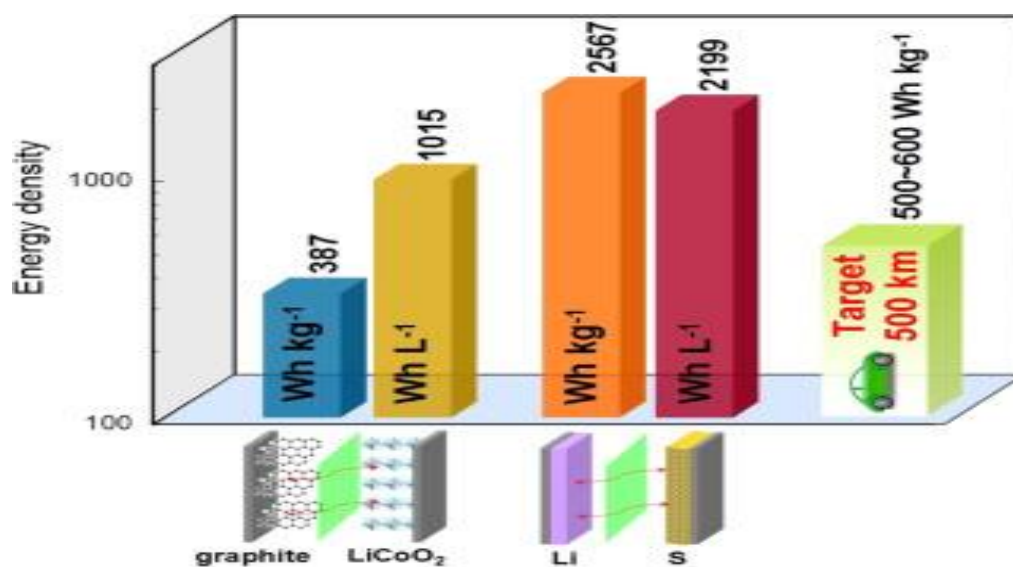
Η συμπαγής συσσωμάτωση μεταξύ των σωματιδίων έχει σαν αποτέλεσμα σχηματισμό μιας μορφολογίας σφαιρικής σε κλίμακα μικρομέτρου με υψηλές πυκνότητες σύνδεσης που είναι συγκρίσιμες με τα εμπορικά ογκώδη υλικά καθόδου. Τα σωματίδια 'core-shell' (πυρήνα-κελύφους) νανοδομημένων υλικών, που παράγονται από την υβριδοποίηση (διαδικασίας τεχνικής σύνδεσης) της μικροτεχνολογίας και νανοτεχνολογίας, δηλαδή την ελαχιστοποίηση της περιοχής επαφής του διαβρωτικού ηλεκτρολύτη, αλλά μεγιστοποίηση των νανοπόρων μεταξύ των πρωτογενών σωματιδίων στον πυρήνα-κελύφος για να αποδείξει την υψηλή ικανότητα, την καλή διατήρηση της ικανότητας σε διάφορες θερμοκρασίες, και τις ανώτερες θερμικές ιδιότητες οι οποίες, συγκεκριμένα, υποστηρίζονται από τις χημικές συνθέσεις της εξωτερικής επιφάνειας. Μπορεί να αναμένουμε ότι εντελώς νέα υλικά με απροσδόκητες ιδιότητες θα πρέπει να αναπτυχθούν μέσα από την νανοτεχνολογία.[4.19]

## **4.2 Υβρίδια άνθρακα με βάση το γραφένιο για την υψηλή απόδοση ισχύος των μπαταριών Λιθίου-Θείου.**

Η συνεχώς αναπτυσσόμενη οικονομία και η αύξηση του πληθυσμού απαιτούν μεγαλύτερη κατανάλωση ενέργειας από ορυκτά καύσιμα. Ωστόσο, η καύση των ορυκτών καυσίμων με τη σειρά τους προκαλούν εκτεταμένες κοινωνικές ανησυχίες σχετικά με τη ρύπανση του περιβάλλοντος και την κλιματική αλλαγή.[4.20]. Ωστόσο, το βασικό ζήτημα έγκειται στην ανάπτυξη των τεχνολογιών αποθήκευσης ενέργειας. Η επαναφορτιζόμενη μπαταρία λιθίου είναι το πιο πολλά υποσχόμενο ηλεκτροχημικό σύστημα αποθήκευσης ενέργειας που έχει σήμερα κυριαρχήσει στην αγορά φορητών ηλεκτρονικών λόγω της υψηλής ενεργειακής πυκνότητας του. [4.21] Παρ' όλα αυτά, η τεχνική κατάσταση του συμβατικού γραφίτη με κυψέλες  $\text{LiCoO}_2$ , ακόμα και όταν αναπτυχθεί πλήρως, εξακολουθεί να εξασθενεί περισσότερο από ότι χρειάζεται για να κρατήσει τον απαραίτητο ρυθμό των ηλεκτρικών οχημάτων και των έξυπνων δικτύων κοινής ωφελείας, οι οποίες υποστηρίζουν μια πολύ υψηλότερη πυκνότητα ενέργειας σε μακροπρόθεσμη βάση. Γι αυτό χρειάζεται η τεχνολογική ερευνά για ένα νέο σύστημα αποθήκευσης ενέργειας που βασίζεται σε διαφορετική ηλεκτροχημεία αλλά και να έχει συντριπτική υπεροχή έναντι των σημερινών τεχνολογιών.[4.22]

Οι μπαταρίες Λιθίου-θείου (Li-S) κατέχουν δυναμικά πλεονεκτήματα στο σπάσιμο των ορίων αποθήκευσης των συμβατικών μπαταριών λιθίου. Το θείο (S) προσφέρει

επιπλέον ελκυστικά χαρακτηριστικά και είναι σε φυσική αφθονία στη γη, έχει χαμηλό κόστος και είναι φιλικό προς το περιβάλλον. Αναμένεται ότι οι μπαταρίες Li-S θα ανοικοδομήσουν τελικά την τρέχουσα ενεργειακή υποδομή, εάν και η τεχνολογία συμβάλλει σε αυτό. Ωστόσο, αν και η έρευνα αυτής της τεχνολογίας έχει απασχολήσει για σχεδόν 70 χρόνια, εξακολουθούν να υπάρχουν πολλές σημαντικές προκλήσεις όταν πρόκειται για την πραγματική εμπορευματοποίηση του.[4.23] Για παράδειγμα, η ενεργειακή πυκνότητα ενός ρεαλιστικού πρωτότυπου κυττάρου Li-S που αναπτύχθηκε είναι μόνο  $350 \text{ Wh kg}^{-1}$ . Ο κύριος περιοριστικός παράγοντας είναι η χαμηλή ηλεκτροχημική χρησιμοποίηση των δραστικών υλικών που προκαλείται από τη μονωτική φύση και μετακινούνται από την απώλεια του θείου. Υπάρχει μια εξαιρετική δουλειά που έχει γίνει, με έμφαση στην κάθοδο του θείου τα τελευταία χρόνια.[4.24] Στην **Εικόνα 4.3** παρουσιάζεται η σχηματική σύγκριση των θεωρητικών τιμών βαρυμετρικών / ογκομετρικών πυκνοτήτων ενέργειας των μπαταριών ιόντων λιθίου (γραφίτη /  $\text{LiCoO}_2$ ) και Li-S. Επίσης απεικονίζεται και το σημείο αναφοράς για την ανάπτυξη της τεχνολογίας αποθήκευσης ενέργειας για την ενεργειακή πυκνότητα που απαιτείται για την κατάκτηση του στόχου των 500 χλμ με  $500\text{-}600 \text{ Wh kg}^{-1}$ .



**Εικόνα 4.3 Σχηματική σύγκριση των θεωρητικών τιμών των βαρυμετρικών / ογκομετρικών πυκνοτήτων ενέργειας των μπαταριών ιόντων λιθίου (γραφίτη /  $\text{LiCoO}_2$ ) και Li-S [4.24]**

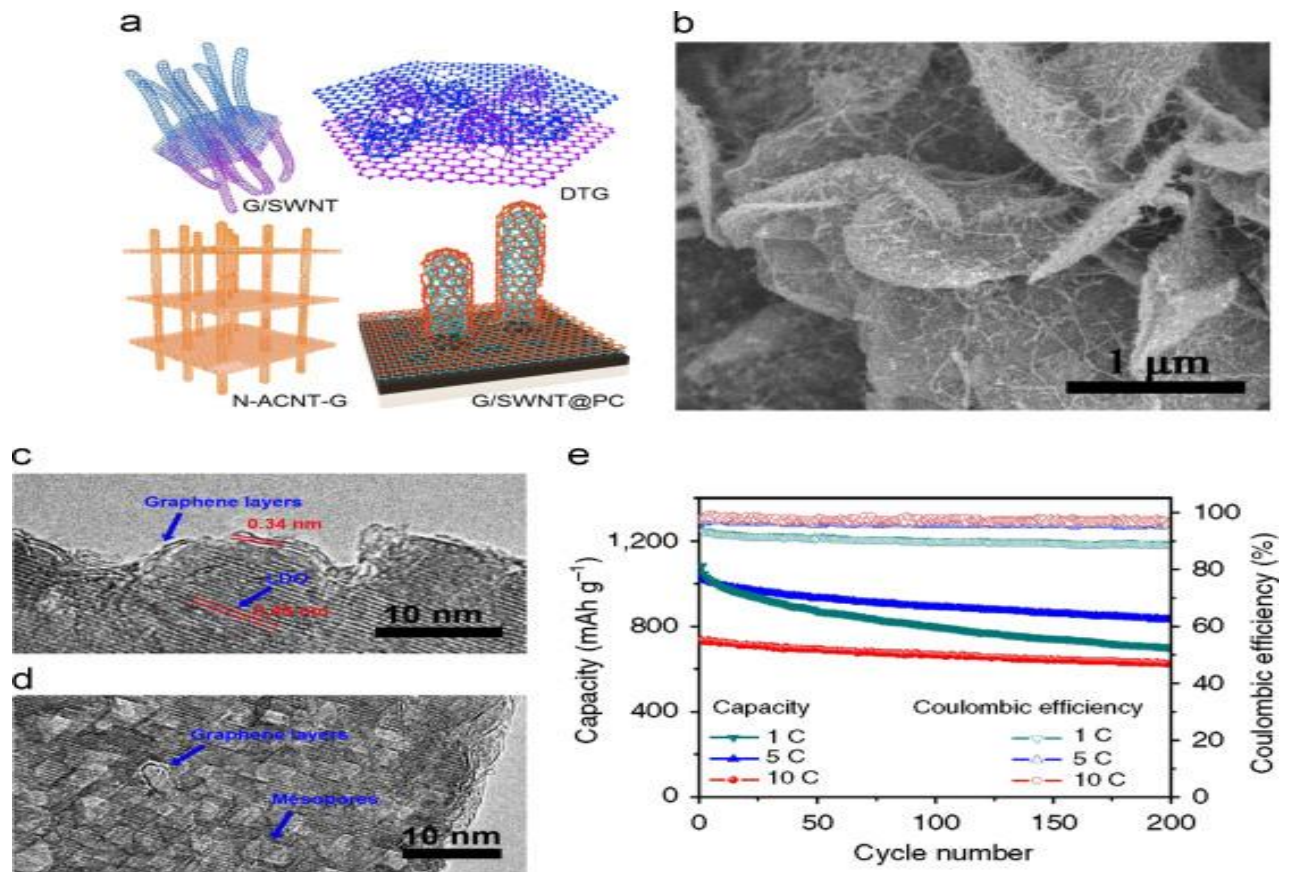
Ο συνδυασμός του γραφενίου με τις ετεροδομές του άνθρακα σε υβριδικά υλικά καθιστούν την υποσχόμενη εφαρμογή τους ως κάθοδος του θείου με υψηλή απόδοση. Αναπτύχθηκε μια νέα στρατηγική για τη σύνθεση 3D υβριδίων άνθρακα με βάση το γραφένιο με την χρήση της χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD), το οποίο

καθιστά δυνατή την ταυτόχρονη καταλυτική ανάπτυξη δύο διαφορετικών δομών άνθρακα πάνω σε ένα πολυεπίπεδο διπλό υδροξείδιο.[4.25]

Η **Εικόνα 4.4** (a) απεικονίζει διάφορες τυπικές υβριδικές δομές απλού τοιχώματος νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs) με βάση το γραφένιο (G/SWNT: Graphene-Single Walled Nanotubes), μια ασταθής δομή διπλής στρώσης με πλαίσιο γραφενίου (DTG: unstacked double layer templated graphene), μια δομή με ενίσχυση αζώτου και απλού τοιχώματος νανοσωλήνων άνθρακα με βάση το γραφένιο (N-ACNT-G: nitrogen-doped aligned CNT/graphene) και μια δομή με απλού τοιχώματος νανοσωλήνων πορώδους άνθρακα με βάση γραφενίου (G / SWNT-PC). Στην **Εικόνα 4.4** (b) παρουσιάζετε η μορφολογία της σύνθετης δομής G/SWNT με θείο (S), στον οποίο οι εσωτερικοί χώροι μεταξύ των δύο στοιβαγμένων στρωμάτων γραφενίου και μεταξύ των δεσμίδων απλού τοιχώματος νανοσωλήνων (SWNT) συνεισφέρουν στον περιορισμό του μεγέθους των μεσοπόρων στα 8 nm περίπου για αποθήκευση θείου. Το μεσοπορώδες (περιέχει πόρους με διάμετρο μεταξύ 2 και 50 nm) πλαίσιο μπορεί να αναστέλλει αποτελεσματικά το φαινόμενο μετακίνησης πολυσουλφιδίου (είναι μια κατηγορία χημικών ενώσεων που περιέχουν αλυσίδες ατόμων θείου).

Επιπλέον, η υψηλή ηλεκτρονική αγωγιμότητα ( $3130 \text{ S cm}^{-1}$ ) του υβριδικού άνθρακα διευκολύνει την κατασκευή ενός 3D δικτύου μεταφοράς για τη διασφάλιση της γρήγορης μεταφοράς ηλεκτρονίων, εξασφαλίζοντας μια εξαιρετική απόδοση ταχύτητας της καθόδου G-SWNT / S. Αυτή η σύνθεση καθόδου έχει εξαιρετική απόδοση με χωρητικότητα της τάξεως των  $650 \text{ mA h g}^{-1}$  και μετά από 100 κύκλους ακόμη και με υψηλό ρυθμό ρεύματος  $5 \text{ C}$ . [4.26] Ο πορώδης άνθρακας ενσωματώθηκε περαιτέρω στο πολύ αγωγίμο υβρίδιο G-SWNT για να οικοδομήσει μια ιεραρχική αρχιτεκτονική με διασυνδεδεμένα μεσοπορώδες πλαίσιο για καλύτερο εγκλεισμό σε θείο σε υψηλότερο επίπεδο φόρτωσης (77 % κατά βάρος). Το υβρίδιο του γραφενίου αναδιπλασιάζει τη δομή μεσοπορώδους πλαισίου, δημιουργώντας μια μεγάλη ποσότητα προεξοχών μεσοσφαιρικού άνθρακα που μπορούν να λειτουργήσουν ως διαχωριστικά για να αποτρέψουν την ανασυγκρότηση γειτονικού διπλής στρώσης πλαισίου γραφενίου, όπως παρουσιάζεται στην **Εικόνα 4.4** (c) και (d). Το νέο υβρίδιο κατέχει εξαιρετικά πορώδη χαρακτηριστικά, όπως ένα μεγάλο εμβαδόν επιφανείας του  $1628 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , με άφθονα μεσοπορώδοι με μεγέθη της τάξεως των 2 και 7 nm, και συνολικό όγκο πόρων  $2,0 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ .

Αυτή η δομή επιτρέπει μια υψηλή περιεκτικότητα σε θείο με φόρτωση 64 % κατά βάρος με άριστη απόδοση υψηλής ισχύος, όπως υψηλές αναστρέψιμες χωρητικότητες της τάξεως των 1034 και 734  $\text{mA h g}^{-1}$  σε υψηλά ποσοστά των 5 C και 10 C αντίστοιχα όπως φαίνεται και στην **Εικόνα 4.4** (e). Επιπλέον, επισημαίνεται ότι ακόμη και μετά από 1000 κύκλους, η κάθοδος σε κάθε αντίστοιχο ρυθμό μπορεί να διατηρήσει αναστρέψιμη ικανότητες της τάξεως των 530 και 380  $\text{mA h g}^{-1}$ , αποδεικνύοντας ότι τα υβρίδια άνθρακα με βάση το γραφένιο θα μπορούσε να χρησιμεύσει ως εξαιρετική βάση για μπαταρίες Li-S. [4.27]



**Εικόνα 4.4 (a) Σχηματικές υβριδικές δομές των G/SWNT, DTG, N-ACNT-G και G/SWNT-PC. (b) Εικόνα SEM των συνθέτων G/SWNT-S. Στο (c και d) HRTEM εικόνες δομής DTG. Στο (e) επιδόσεις μεγάλου κύκλου των καθόδων DTG / S που δοκιμάστηκαν στους 1 C, 5 C και 10 C, αντίστοιχα. [4.27]**

Ανακεφαλαιώνοντας, οι βασικές προσεγγίσεις για την αντιμετώπιση των επιστημονικών ζητημάτων που υπάρχουν στην τεχνολογία των μπαταριών Li-S επικεντρώνονται στην εσωτερική τροποποίηση της καθόδου του θείου με τη χρήση πορώδων υποστρωμάτων αλλά και της επιφανειακής επικάλυψης. Έχει προταθεί μια ελπιδοφόρα εναλλακτική στρατηγική για την υψηλή απόδοση ενέργειας των μπαταριών Li-S, όπως η χρήση υβριδίου άνθρακα με βάση το γραφένιο ως μέθοδος καθόδου που αποτελεί εξαιρετικά αποτελεσματική λύση στη βελτίωση της απόδοσης των μπαταριών, επιδεικνύοντας και πάλι την κρίσιμη σημασία των νανοσωλήνων άνθρακα με βάση το γραφένιο για την πρόοδο της τεχνολογίας των μπαταριών Li-S.



### 4.3 Πρόσμιξη Αζώτου-Γραφενίου με ενίσχυση Φθορόβανάδιο λιθίου βελτιώνοντας την διάρκεια λειτουργίας των επαναφορτιζόμενων μπαταριών ιόντων- λιθίου.

Τις τελευταίες δεκαετίες, έχουν γίνει εκτεταμένες προσπάθειες για να προσδιορίσουν ένα υλικό ηλεκτροδίου της επόμενης γενιάς, με βασικό στοιχείο τον προσδιορισμό της ηλεκτροχημικής απόδοσης των επαναφορτιζόμενων μπαταριών ιόντων-λιθίου. [4.29] Το  $\text{LiVPO}_4\text{F}$  (Φθορόβανάδιο λιθίου), είναι ένα από τα πολλά υποσχόμενα υλικά καθόδου για τις μπαταρίες ιόντων-λιθίου, που έχει διερευνηθεί εντατικά. Ως υλικό καθόδου, το  $\text{LiVPO}_4\text{F}$  παρουσιάζει εξαιρετική σταθερότητα του πλέγματος, καλή θερμική σταθερότητα, μεγάλη διάρκεια του κύκλου ζωής και υψηλή ενεργειακή πυκνότητα λόγω της κλιμακωτής ομοιοπολικής κρυσταλλικής δομής. Ωστόσο, όπως και πολλά άλλα υλικά φωσφορικού καθόδου, η ένωση  $\text{LiVPO}_4\text{F}$  έχει χαμηλή ηλεκτρονική αγωγιμότητα περίπου  $10^{-11} \text{ S cm}^{-1}$  λόγω της μικρής αγωγιμότητας του Φωσφορικού άλας ( $\text{PO}_4^{3-}$ ). Ως εκ τούτου, έχει μεγάλη σημασία να αναπτυχθεί μια αποτελεσματική στρατηγική για την επίλυση αυτού του προβλήματος.[4.30-4.35]

Νανοϋλικά καθόδου έχουν μελετηθεί για να αυξήσουν αποτελεσματικά την ηλεκτροχημική κινητικότητα, βραχυκυκλώνοντας την απόσταση διάχυσης ιόντων-λιθίου και τον εφοδιασμό των νανομεγεθών καναλιών για την γρήγορη μεταφορά ιόντων-λιθίου.[4.36] Τα τελευταία χρόνια, νανομεγέθη  $\text{LiVPO}_4$  (φωσφορικό σίδηρο λιθίου) που έχουν σωματίδια φθορίου (F) έχουν συντεθεί χρησιμοποιώντας μια μέθοδο sol-gel (η διαδικασία αυτή είναι μια μέθοδος για την παραγωγή στερεών υλικών από μικρά μόρια). Η μέθοδος sol-gel είναι κατάλληλη για την παρασκευή των νανოსωματιδίων  $\text{LiVPO}_4\text{F}$  με καλή ηλεκτροχημική απόδοση παρεμβολής του Li. Η άλλη στρατηγική είναι να ενισχύσουν με μια κατάλληλη ποσότητα άλλων ξένων ιόντων (π.χ.  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  /  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ) για να σχηματίσουν μια συνεχή διεξαγωγή διαδρομής στο ηλεκτρόδιο το οποίο μπορεί να βελτιώσει την εγγενή αγωγιμότητα  $\text{LiVPO}_4\text{F}$ . Επιπλέον, η επικάλυψη με άνθρακα θεωρείται ως ένα συμβατικός και αποτελεσματικός τρόπος για τη βελτίωση της φαινομενικής ηλεκτρονικής αγωγιμότητας του  $\text{LiVPO}_4\text{F}$ . Ο άνθρακας μπορεί να αναστείλει την ανάπτυξη του  $\text{LiVPO}_4\text{F}$  κατά τη διάρκεια της διαδικασίας σύντηξης και τη σταθεροποίηση του  $\text{LiVPO}_4\text{F}$  ενάντια στην μεταβολή του όγκου κατά τη διάρκεια της κυκλικής διαδικασίας. Ωστόσο, το παχύ πυκνό στρώμα του άνθρακα θα εμπόδιζε τη μετανάστευση των ιόντων λιθίου στο εσωτερικό του ηλεκτροδίου, με αποτέλεσμα την μείωση στην απόδοση σε κάποιο βαθμό.[4.37]

Το γραφένιο έχει αποδειχθεί ότι είναι ένα καλό υλικό επικάλυψης για την ενθυλάκωση των ενεργών νανοϋλικών για τη μετατροπή της ενέργειας και αποθήκευσης εξαιτίας της εξαιρετικής αγωγιμότητας, της μεγάλης επιφάνειας, της μεγάλης ευελιξίας και προσφέρει χημική σταθερότητα. Μέχρι τώρα, ο συνδυασμός του γραφενίου με υλικά ηλεκτροδίων (π.χ.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{SnO}_2$ ) έχουν αναφερθεί πολύ τα τελευταία χρόνια, και τα υβρίδια παρουσιάζουν θετική συνεργασία

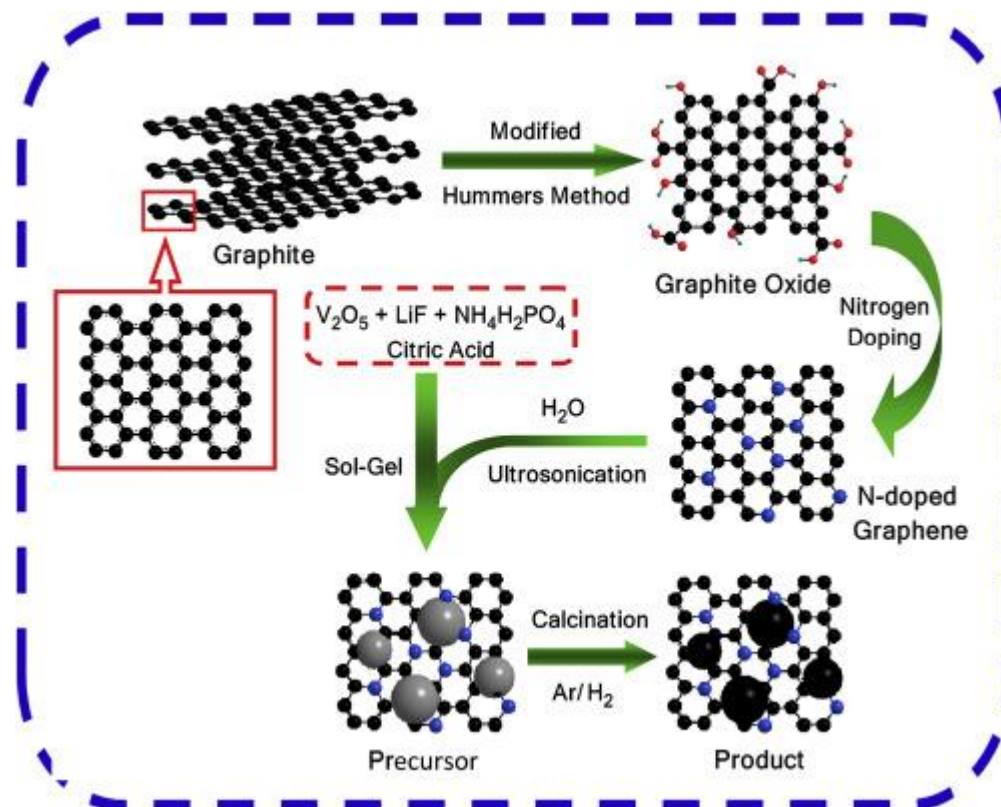
προσφέροντας καλά αποτελέσματα για μια βελτιωμένη απόδοση σε μπαταρίες ιόντων-λιθίου.[4.38] Πρόσφατα, το γραφένιο έχει επίσης χρησιμοποιηθεί για τη βελτίωση του  $\text{LiVPO}_4\text{F}$  ως υλικό καθόδου και τα αποτελέσματα αποκαλύπτουν ότι τα υβρίδια παρουσιάζουν αυξημένη ηλεκτρική αγωγιμότητα και στη συνέχεια εμφανίζουν εξαιρετική ηλεκτροχημική απόδοση. Ωστόσο, η ενσωμάτωση του γραφενίου και του  $\text{LiVPO}_4\text{F}$  με υψηλό ρυθμό και με μεγάλη απόδοση στην διάρκεια ζωής εξακολουθεί να είναι μια μεγάλη πρόκληση. Μια επικάλυψη γραφενίου μπορεί να βελτιώσει ουσιαστικά την ηλεκτροχημική απόδοση του ηλεκτροδίου όταν το άζωτο εισάγεται στη δομή του γραφενίου ως μια ουσία νόθευσης. Το ενισχυμένο άζωτο γραφενίου εμπλουτίζει το ηλεκτρόδιο ώστε να μπορέσει να βελτιώσει περαιτέρω την ηλεκτρική αγωγιμότητα, την διάχυση ιόντων-λιθίου και τη μεταφορά φορτίου στη διεπιφάνεια, η οποία συμβάλλει σημαντικά προς μια καλή αναστρέψιμη ικανότητα και μια ενισχυμένη ικανότητα ρυθμού του ηλεκτροδίου.[4.39-4.41]

Σε αυτήν την ενότητα, έχουμε να αναφέρουμε μια εύκολη στρατηγική για την προετοιμασία του  $\text{LiVPO}_4\text{F}$  με ενσωματωμένα νανοσωματίδια αζώτου σε αγωγίμα ενισχυμένα φύλλα γραφενίου.[4.42] Το άζωτο με την πρόσμιξη του γραφενίου μπορεί να διευκολύνει την διάχυση του ηλεκτρονίου και των ιόντων-λιθίου στο ηλεκτρόδιο. Έτσι, το συνθετικό ηλεκτρόδιο εμφανίζει ανώτερη ηλεκτροχημική συμπεριφορά ως υλικό καθόδου για τις μπαταρίες ιόντων-λιθίου. Επιπλέον, οι φυσικές ιδιότητες, συμπεριλαμβανομένων της κρυσταλλικής δομής και της μορφολογίας θα διερευνηθούν λεπτομερώς. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν αποκαλύπτουν ότι το ενισχυμένο άζωτο γραφενίου με τροποποιημένο  $\text{LiVPO}_4\text{F}$  είναι ένα πολλά υποσχόμενο υλικό καθόδου για τις μπαταρίες ιόντων-λιθίου και η προσέγγιση αυτή θα ήταν πολύ χρήσιμη για την ενίσχυση της ηλεκτροχημικής απόδοσης των άλλων υλικών ηλεκτροδίων.[4.43-4.45]

Σε πειραματική φάση η σύνθεση του αζώτου με πρόσμιξη γραφενίου (NG: nitrogen-doped graphene) μπορεί να αναλυθεί ακολούθως. Η σύνθεση NG παρασκευάστηκε μέσω μιας εύκολης διαδικασίας όπως περιγράφηκε προηγουμένως. Σε ένα τυπικό παρασκεύασμα, η λαμβανομένη σκόνη GO "ακτινοβολήθηκε" σε ένα φούρνο μικροκυμάτων (1100 W, 1 λεπτό). Δεύτερον, έγινε στην σκόνη απόπτωση στους 850 °C για 2 ώρες σε ένα μικτό αέριο από  $\text{NH}_3$  και Ar (1:2, v / v) με συνολική ταχύτητα ροής του αερίου από 100 mL min<sup>-1</sup>. [4.60] Στη συνέχεια, η συντιθέμενη σκόνη πλύθηκε με απιονισμένο νερό και αλκοόλη, και ξηραίνεται στους 60°C σε έναν φούρνο κενού για 12 ώρες για να ληφθεί το NG. Τέλος, η σκόνη NG απλώθηκε σε απιονισμένο νερό με υπερήχους για 2 ώρες για να αποκτήσει την διασπορά NG με μια τελική συγκέντρωση 4 mg mL<sup>-1</sup>.

Η σύνθεση NG είναι εμπλουτισμένη με  $\text{LiVPO}_4\text{F}$  ( $\text{LiVPO}_4\text{F} / \text{NG}$ ). Τα στοιχειομετρικά  $\text{LiF}$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{P}_4$  και κιτρικό οξύ προστέθηκαν στο παραπάνω, οξείδιο του βαναδίου  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  σε μορφή υδροζέλ με μαγνητική ανάδευση για 5 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου (25°C).[4.46] Στη συνέχεια, η διασπορά NG προστέθηκε αργά στο αναμεμιγμένο διάλυμα υπό ανάδευση για 2 ώρες.[4.60] Το ανωτέρω μίγμα θερμάνθηκε ήπια με συνεχή ανάδευση για να εξατμιστεί η περίσσεια του νερού στους 80°C μέχρις ότου σχηματίστηκε ένα πήκτωμα. Τέλος, το πήκτωμα αυτό ξηράνθηκε

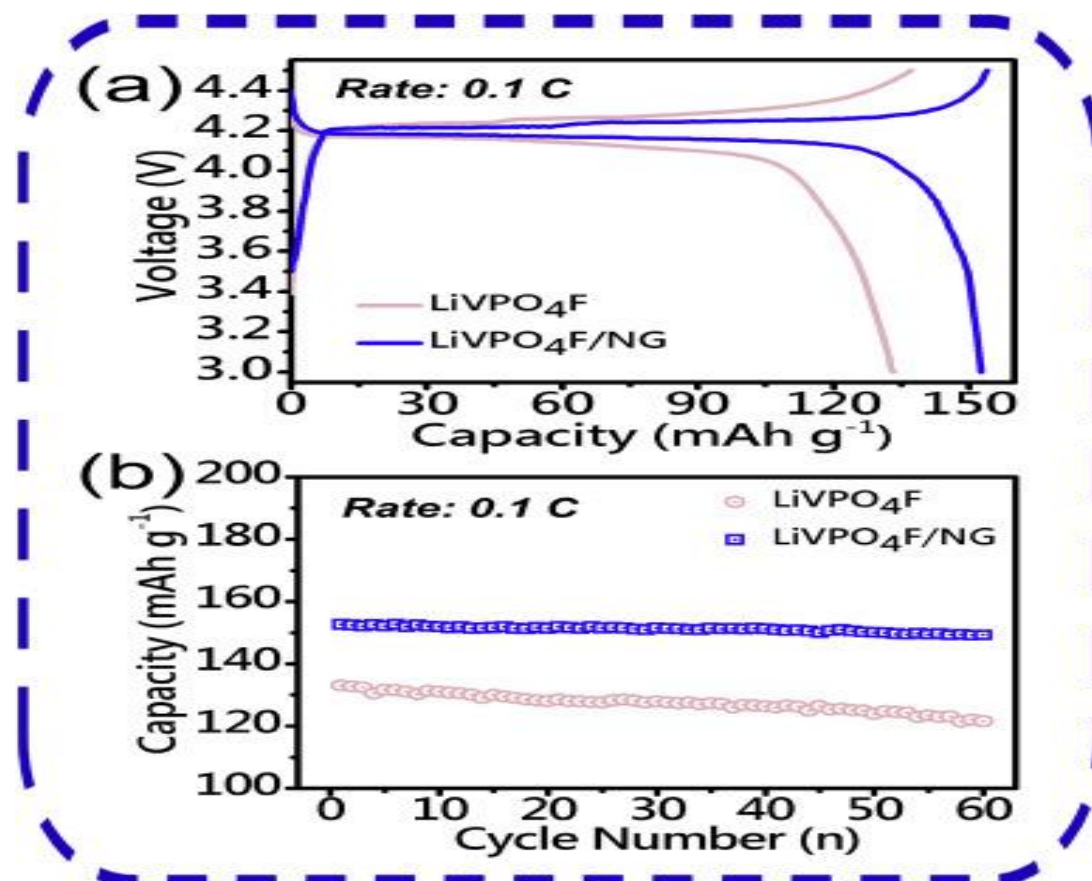
και προθερμάνθηκε στους 300°C για 3 ώρες και στη συνέχεια ακολούθησε η ανόπτιση στους 650°C για 6 ώρες υπό ατμοσφαιρική ροή Ar/ H<sub>2</sub> ( Ar: H<sub>2</sub> = 95: 5) με τη χρήση ενός σωλήνα κλιβάνου για αποκτήσουμε την σύνθεση LiVPO<sub>4</sub>F/NG. Η λεπτομερής διαδικασία παρασκευής απεικονίζεται στο **Εικόνα 4.5**. [4.47]



**Εικόνα 4.5** Σχηματική απεικόνιση της προετοιμασίας της σύνθεσης LiVPO<sub>4</sub>F / NG νανοσύνθετων. [4.48]

Στην **Εικόνα 4.6** παρουσιάζονται οι αρχικές καμπύλες φόρτισης / εκφόρτισης και οι επιδόσεις κυκλώματος των δύο ηλεκτροδίων μεταξύ 3,0 και 4,5 V (έναντι Li<sup>+</sup> / Li) στους 0,1 C. Σύμφωνα με την **Εικόνα 4.6** (a), μπορεί να παρατηρηθεί ότι η τάση των ιόντων λιθίου για την εκχύλιση στα δύο ηλεκτρόδια χαρακτηρίζεται από δύο διαχωρισμένα πλατό τάσης (spaced voltage plateaus) και οι επακόλουθες διεργασίες εκφόρτισης παρουσιάζουν μόνο ένα πλατό τάσης. Οι αρχικές χωρητικότητες εκφόρτισης των LiVPO<sub>4</sub>F και LiVPO<sub>4</sub>F / NG είναι 133,1 και 152,7 mAhg<sup>-1</sup> στους 0,1 C, αντίστοιχα. Οι επιδόσεις της φόρτισης/εκφόρτισης απεικονίζονται στην **Εικόνα 4.6** (b). [4.49-4.52] Για το ηλεκτρόδιο LiVPO<sub>4</sub>F, η ικανότητα αποφόρτισης μειώνεται στα 121,6 mAhg<sup>-1</sup> μετά από 60 κύκλους. Η χωρητικότητα του ηλεκτροδίου LiVPO<sub>4</sub>F/NG παραμένει υψηλά σταθερή κατά τη διάρκεια του κύκλου δοκιμών και παρουσιάζει χωρητικότητα (capacity retention) 97,8% μετά από 60

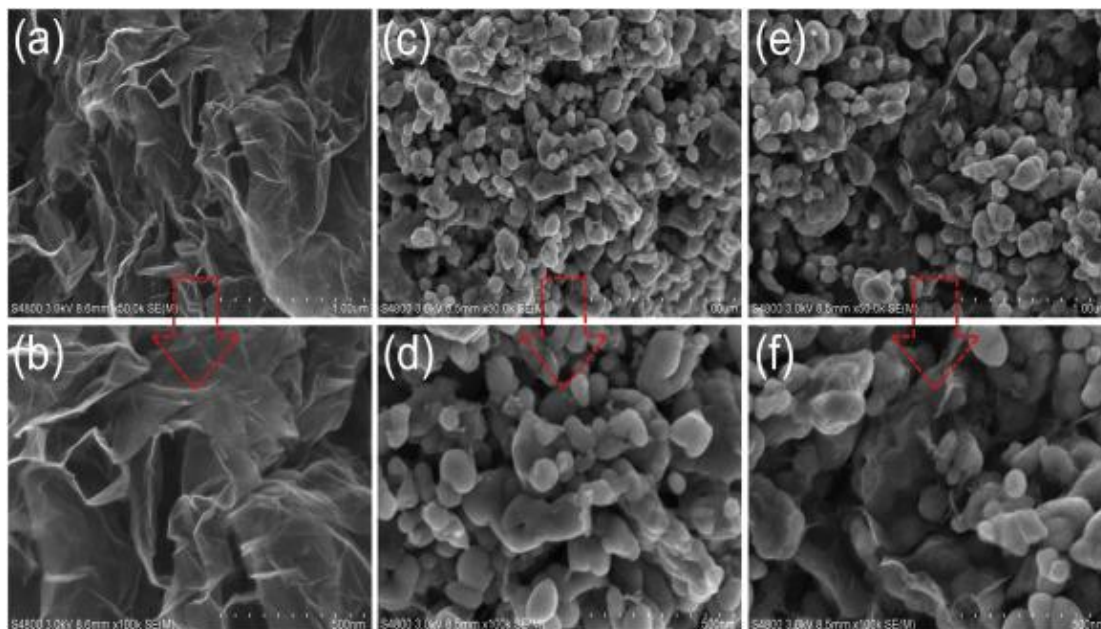
κύκλους. Σύμφωνα με έρευνες, έχει αναφερθεί ότι το άζωτο σε γραφένιο μπορεί να μειώσει την απώλεια χωρητικότητας. Η εξαιρετική απόδοση της μπαταρίας θα μπορούσε να είναι αρχικά, η λιθίωση/απολίθωση (lithiation/delithiation) του ηλεκτροδίου που βελτιώθηκε λόγω της ενίσχυσης του με άζωτο. Δεύτερον, η σταθερότητα της δομής του σύνθετου υλικού στην φόρτιση/εκφόρτιση βελτιώθηκε λόγω της καλής επαφής μεταξύ του  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  και της ενίσχυσης αζώτου με γραφένιο.[4.53-4.56]



**Εικόνα 4.6 Αρχικές καμπύλες φόρτισης / εκφόρτισης ηλεκτροδίων  $\text{LiVPO}_4\text{F}$  και  $\text{LiVPO}_4\text{F/NG}$  μεταξύ 3,0 και 4,5 V (έναντι  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) στους 0,1 C για 60 κύκλους. [4.57]**

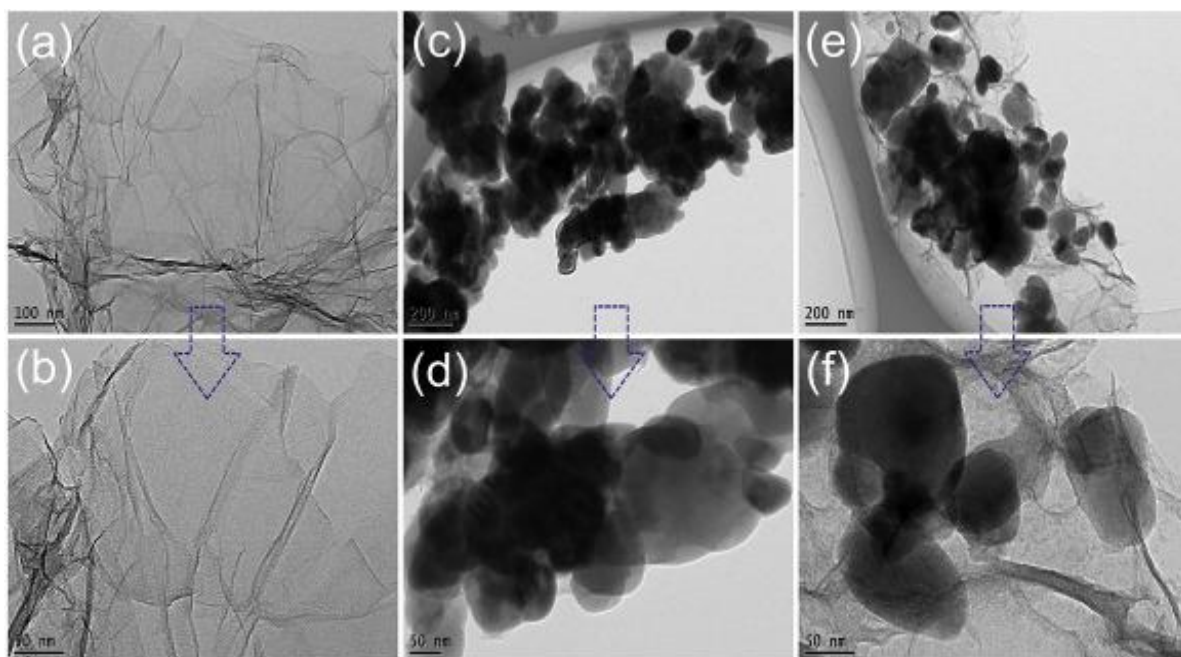
Η **Εικόνα 4.7** (a, b) δείχνει τον χαρακτηρισμό της μορφολογίας του νανοσωματιδίου NG το οποίο καταδεικνύει την δομή του, όμοια με τσαλακωμένο χαρτί. Όπως φαίνεται στο (c, d), η εικόνα αποκαλύπτει ότι το  $\text{LiVPO}_4\text{F}$  παρουσιάζει σφαιρικά σωματίδια, με τα μεγέθη να κυμαίνονται από 90 έως 160 nm, τα οποία είναι μικρότερα από εκείνα του δείγματος που παρασκευάστηκε χρησιμοποιώντας τη μεθόδου καρβοθερμικής αναγωγής (περιλαμβάνουν τη μείωση των οξειδίων μετάλλων, με τη χρήση άνθρακα ως αναγωγικού παράγοντα).[4.58-4.61] Στο μίγμα  $\text{LiVPO}_4\text{F/NG}$  το (e, f), απεικονίζεται ότι τα περισσότερα από τα

νανοσωματίδια NG περιβάλλονται από σωματίδια  $\text{LiVPO}_4\text{F}$ , ενώ κάποια από αυτά είναι διασκορπισμένα και ενσωματωμένα μεταξύ των σωματιδίων  $\text{LiVPO}_4\text{F}$ . Τα κόκκινα βελάκια παρουσιάζουν την μεγέθυνση των δειγμάτων μας.



**Εικόνα 4.7 Εικόνες απ' την μορφολογία της επιφάνειας και τη μικροδομή των δειγμάτων NG,  $\text{LiVPO}_4\text{F}$  και  $\text{LiVPO}_4\text{F} / \text{NG}$  με (a, b) χαρακτηρισμό της μορφολογίας του νανοσωματιδίου NG, στο(c, d), σφαιρικά σωματίδια  $\text{LiVPO}_4\text{F}$ , με (e, f), απεικονίζει τα νανοσωματίδια NG περιβάλλοντα από σωματίδια  $\text{LiVPO}_4\text{F}$ , ενώ κάποια από αυτά είναι διασκορπισμένα και ενσωματωμένα μεταξύ των σωματιδίων  $\text{LiVPO}_4\text{F}$  [4.62]**

Οι εικόνες του NG στην **Εικόνα 4.8** (a, b), είναι λεπτές ρυτίδες και πτυχώσεις που αποκαλύπτουν ότι τα νανοσωματίδια NG σε τρισδιάστατη δομή (3D) είναι εύκαμπτα. [4.74] Σύμφωνα με (c, d), μπορεί να διαπιστωθεί ότι τα μεγέθη σωματιδίων του  $\text{LiVPO}_4\text{F}$  είναι περίπου 130 nm κατά μέσο όρο, και ένα λεπτό στρώμα επικάλυψης του άνθρακα σχηματίζεται στην επιφάνεια των σωματιδίων. [4.76] Αυτή η μικρή ποσότητα από άμορφο άνθρακα μπορεί να προέρχεται από την πυρόλυση της περίσσειας του κιτρικού οξέος σε υψηλή θερμοκρασία υπό συνθήκες ατμόσφαιρας  $\text{Ar} / \text{H}_2$ . Για δείγμα  $\text{LiVPO}_4\text{F} / \text{NG}$  (e, f), τα νανοσωματίδια NG είναι ομοιόμορφα κατανομημένα στο μίγμα νανოსύνθετου  $\text{LiVPO}_4\text{F} / \text{NG}$ . Επιπλέον, νανοσωματίδια NG μπορούν να κάνουν το ηλεκτρόδιο περισσότερο σταθερό έναντι της χαράξεως ηλεκτρολύτη. [4.63]



**Εικόνα 4.8 Εικόνες TEM των νανοσύνθετων NG, LiVPO<sub>4</sub>F, LiVPO<sub>4</sub>F / NG με (a, b), είναι λεπτές ρυτίδες και πτυχώσεις των εύκαμπτων 3D νανοσωματιδίων NG, στο (c, d), μεγέθη σωματιδίων του LiVPO<sub>4</sub>F κατά μέσο όρο 130 nm, στο (e, f), τα νανοσωματίδια NG είναι ομοιόμορφα καταναμημένα στο μίγμα νανοσύνθετου LiVPO<sub>4</sub>F / NG. [4.64]**

Συνοπτικά, το μείγμα LiVPO<sub>4</sub>F / NG έχει συντεθεί επιτυχώς με τη χρησιμοποίηση μιας εύκολης διαδικασίας για πρώτη φορά. Τα ομοιόμορφα διασκορπισμένα νανοσωματίδια LiVPO<sub>4</sub>F ενσωματώνονται σε νανοσωματίδια NG, σχηματίζοντας ένα αποτελεσματικό αγωγίμο δίκτυο. Τα προστιθέμενα νανοσωματίδια NG ενισχύουν σε μεγάλο βαθμό την ηλεκτρονική αγωγιμότητα μεταφοράς ιόντων-λιθίου του μίγματος LiVPO<sub>4</sub>F. Όταν δοκιμάζεται ως υλικό καθόδου για επαναφορτιζόμενες μπαταρίες ιόντων λιθίου, το υβριδικό ηλεκτρόδιο παρουσιάζει εξαιρετική υψηλή απόδοση ενέργειας και μακροπρόθεσμη σταθερότητα στην κυκλοφορία (long-term cycling stability) μεταξύ 3,0 και 4,5 V και σταθερή χωρητικότητα της τάξεως του 97.8% μετά από 60 κύκλους. Τα παραπάνω αποτελέσματα παρέχουν μια απλή και αποτελεσματική στρατηγική για τη σύνθεση υλικού καθόδου LiVPO<sub>4</sub>F με νανοσωματίδια NG, βελτιώνοντας έτσι την ενεργειακή απόδοση των επαναφορτιζόμενων μπαταριών ιόντων-λιθίου.

## Κεφάλαιο 5 : Αναφορά στην νέα γενιά των 2D υλικών για μελλοντικές εφαρμογές.

Η μεγάλη επιτυχία του γραφενίου ρίχνει νέο φως στην ανακάλυψη περισσότερων 2D πολυστρωματικών νανοϋλικών που αποτελούνται από ατομικά φύλλα. Τα τελευταία δέκα χρόνια, έχουν συντεθεί περισσότερα από εκατοντάδες νανοϋλικά τύπου γραφενίου, όπως νανοϋλικά μεταβατικών μετάλλων, νιτρίδιο γραφίτη του άνθρακα, εξαγωγικό νιτρίδιο του βορίου, μαύρος φώσφορος και μερικά οργανικά πολυμερή, εμπλουτίζοντας σε μεγάλο βαθμό την οικογένεια των 2D υλικών (2D Material-2DM).[5.1] Σε σύγκριση με ένα μόνο στοιχείο του γραφενίου, τα 2DM που μοιάζουν με γραφένιο αποτελούνται από πολλαπλά στοιχεία που διαθέτουν μεγαλύτερη ευελιξία και καλύτερη λειτουργικότητα. Με το εξαιρετικά λεπτό πάχος και την 2D μορφολογία δομής, αυτά τα νανοϋλικά που μοιάζουν με το γραφένιο παρουσιάζουν μοναδικές φυσικοχημικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες σε σύγκριση με τις ογκώδεις περιεκτικότητες (bulk congenies).[5.2]

Λόγω των εξαιρετικών τους χαρακτήρων και των μεγάλων ειδικών επιφανειακών περιοχών, τα εν λόγω τύπου γραφενίου 2D νανοϋλικά δημιουργούν διάφορες πιθανές εφαρμογές, όπως ηλεκτρονικές συσκευές, καταλύτες, αισθητήρες και συστήματα αποθήκευση ενέργειας. Επιπλέον, διαθέτουν εξαιρετική βιοσυμβατότητα (biocompatibility) και μπορούν να διασκορπιστούν απευθείας σε υδατικά διαλύματα χωρίς τροποποίηση, καθιστώντας τα πολύ κατάλληλα για εφαρμογές βιοαισθητήρα.[5.3] Κάποια 2DM τύπου γραφενίου μπορούν να αλληλεπιδράσουν άμεσα με βιομόρια, σχηματίζοντας επιφανειακά τροποποιημένα 2DM. Το πιο σημαντικό είναι ότι ένα ευρύ φάσμα πρωτοκόλλων στην κατασκευή 2D νανοσωματιδίων προσφέρει μεγάλες ευκαιρίες για τη δημιουργία σύνθετων λειτουργικών νανοδομών, οι οποίες βελτιστοποιούν τις ιδιότητές τους και επιτυγχάνουν αξιόλογες επιδόσεις για διαφοροποιημένες εφαρμογές.

Σε αυτήν την επισκόπηση, στοχεύουμε στην κριτική παρουσίαση των ταχέως αναπτυσσόμενων 2DM και της σημαντικής προόδου που έχουν σημειωθεί για την ανίχνευση εφαρμογών τα τελευταία τρία χρόνια, συμπεριλαμβανομένων των 2D νανοϋλικών μεταβατικών μετάλλων, των υλικών από άνθρακα με νιτρίδιο του γραφίτη, του μαύρου φωσφόρου και των αναδυόμενων 2D οργανικών πολυμερών. Πρώτον, παρουσιάζονται η μοναδικές 2D μορφολογίες και οι φυσικοχημικές τους ιδιότητες. Σε αυτή τη βάση, τονίζουμε περαιτέρω την πρόσφατη ενδιαφέρουσα πρόοδό τους στην ηλεκτροχημική και οπτική ανίχνευση τα τελευταία χρόνια.[5.4]



**Εικόνα 5.1 Εξελίξεις στα αναδύομενα 2D νανοϋλικά για βιοαισθητήρες και εφαρμογές βιοαπεικόνισης.** [5.5]

Ως υλικά που μοιάζουν με το γραφένιο, τα 2D νανοϋλικά μεταβατικών μετάλλων, τα οποία διαθέτουν μεγάλο πάχος και επίπεδη δομή και αποτελούνται από στοιχεία χαλκογενιδίου (chalcogen: είναι τα χημικά στοιχεία της ομάδας 16 του περιοδικού πίνακα των χημικών στοιχείων). Τα μεταβατικά μεταλλικά χαλκογενίδια (TMCs: Transition metal chalcogenides) και οξειδία μεταβατικών μετάλλων (TMOs: transition metal oxides) ως το κύριο μέρος των νανοϋλικών μεταβατικών μετάλλων έχουν προσελκύσει σημαντικό ενδιαφέρον για το πεδίο βιοαισθητήρα λόγω των ασύγκριτων πλεονεκτημάτων τους, όπως τα χαρακτηριστικά μεγάλης επιφάνειας και τα υψηλά χαρακτηριστικά μεταφοράς ηλεκτρονίων. Επιπλέον, έχουν αξιοσημείωτη βιοσυμβατότητα και εξαιρετικές ικανότητες σβέσης φθορισμού, καθιστώντας τα κατάλληλα για την κατασκευή βιοαισθητήρων. Έτσι έχουν γίνει έρευνες, για τις πρόσφατες εξελίξεις των νανοσωματιδίων του μεταβατικού μεταλλικού μέσου που λειτουργούν με νουκλεϊνικό οξύ σε οπτικές και ηλεκτροχημικές εφαρμογές. Τέλος, έχουν καταλήξει ότι ο συνδυασμός των 2D νανοϋλικών μεταβατικών μετάλλων και των νουκλεϊνικών οξέων έδειξε καλές επιδόσεις και έφερε νέες ιδέες για τους βιοαισθητήρες.[5.6]

Λόγω της υψηλής ειδικής έκτασης της επιφάνειας και του κατάλληλου ενεργειακού χάσματος, ο γραφίτης με νιτρίδιο του άνθρακα ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ), αποτελεί μια κατηγορία 2D πολυμερικών υλικών αλλά και το πιο σταθερό αλλότροπο από  $\text{C}_3\text{N}_4$  (νιτρίδιο του



άνθρακα) σε συνθήκες περιβάλλοντος, έδωσε αυξανόμενο ενδιαφέρον στους τομείς της κατάλυσης, της ανίχνευσης και της απεικόνισης (sensing and imaging). Η σύνθεση  $g-C_3N_4$  κατέχει μία στρωματική δομή με γραφίτη έχει ένα κατάλληλο ενεργειακό χάσμα περίπου 2,7 eV, και απόσταση στρώματος περίπου 0,33 nm. [5.7-5.9]

Η μονοστοιβάδα του εξαγωνικού νιτρίδιου του βορίου (h-BN: hexagonal Boron Nitride) είναι μια γεωμετρική δομή ανάλογη του γραφενίου με υποκατάστατα που αντικαταστήθηκαν από άτομα βορίου και νιτρίδιου και με την στοιχειομετρία του B και N να είναι 1:1. [5.10] Σε αντίθεση με ένα μονό στοιχείο του γραφενίου, η διακριτή ιονικότητα των ομοιοπολικών δεσμών B-N εντοπίζει τις ηλεκτρονικές καταστάσεις που είναι υπεύθυνες για το μεγάλο ενεργειακό χάσμα (5-6 eV) του h-BN, καταλήγοντας έτσι ότι το h-BN έχει την ιδιότητα της αντίστασης σε όξινη βάση, την ανώτερη σταθερότητα θερμοκρασίας και την ιδιότητα ηλεκτρικής μόνωσης. Αυτές οι πλεονεκτικές ιδιότητες προωθούν τεράστιες δυνατότητες για διάφορες εφαρμογές. Έχουν εξεταστεί διάφορες εφαρμογές που χρησιμοποιούν τα οπτικά, θερμικά, ηλεκτρονικά και μηχανικά χαρακτηριστικά του h-BN. [5.11] Η πιο ελκυστική εφαρμογή είναι η χρησιμότητά της ως υποστηρικτικό υλικό για την κατασκευή πολυλειτουργικών νανοσύνθετων υλικών λόγω της μεγάλης επιφάνειας και της χημικής αδράνειας. [5.12]

Ως το πλέον σταθερό θερμοδυναμικό αλλότροπο του φωσφόρου, ο μαύρος φώσφορος (BP), ο οποίος παρασκευάστηκε επιτυχώς σε ογκώδη μορφή ήδη από το 1914, έδωσε ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς η ανακάλυψη ως νέο μέλος στην οικογένεια των 2D υλικών στρώματος από τις αρχές του 2014. [5.13] Μία μονοστιβάδα ή μια λεπτή μεμβράνη BP, ονομαζόμενη φωσφορένιο, έχει διακριτές φυσικές, χημικές και μηχανικές ιδιότητες (έχει ρυθμιζόμενο ενεργειακό χάσμα, υψηλή κινητικότητα φορέα, αμφιπολικό πεδίο) και οδηγεί στην ανάπτυξη βασισμένα σε φωσφορένιο νανοϋλικά με τεράστιες δυνατότητες για εφαρμογές στη θερμοηλεκτρική, την οπτοηλεκτρονική, την ηλεκτρονική και την ανίχνευση, αποκαλύπτοντας μια πληθώρα ιδιοτήτων εξαιρετικά διαφορετικών από την αντίστοιχη ογκώδη μορφή του. [5.14-5.15]

Ανακεφαλαιώνοντας, ως μια κατηγορία αναδυόμενων νανοϋλικών, τα 2DM προσελκύουν εντατικά την διεπιστημονική προσοχή, όχι μόνο λόγω των μοναδικών χημικών και ηλεκτρονικών ιδιοτήτων τους αλλά και λόγω των διάφορων δυνατοτήτων τους. Αν και έχουν καταβληθεί σημαντικές προσπάθειες για την ανάπτυξη διαφόρων ευνοϊκών εφαρμογών μαζί με την εκμετάλλευση θεμελιώδους μελέτης σχετικά με τις διαφορετικές δομές και τις ιδιότητες των 2DM που μοιάζουν με γραφένιο, απαιτείται ακόμα πιο συστηματική έρευνα στις εφαρμογές των βιοαισθητήρων και της βιοαπεικόνισης. Σε αυτή την ανασκόπηση παρουσιάστηκε μια ενδιαφέρουσα πρόοδος της έρευνας που σχετίζεται με αναδυόμενα υλικά 2D (π.χ. 2D μεταβατικά μεταλλικά νανοϋλικά, υλικά γραφίτη με νιτρίδιο του άνθρακα, το εξαγωνικό νιτρίδιο του βορίου και ο μαύρος φωσφόρος) και υπογράμμισε τις εφαρμογές οπτικών βιοαισθητήρων και βιοαπεικόνισης τους τα τελευταία τρία χρόνια.

Η εμφάνιση νέων 2DMs θα οδηγήσει αναπόφευκτα σε εκτεταμένη εξερεύνηση για τις εφαρμογές βιοαισθητήρων και βιοαποικοδόμησης στα εγγύς χαρακτηριστικά. Οι προσπάθειες να θεωρηθούν τα 2DMs ως νέες πλατφόρμες βιοαισθητήρων δημιουργούν επίσης νέες προκλήσεις. Η βασική πρόκληση της χρήσης των 2DMs

στο πεδίο του βιοαισθητήρα είναι η έλλειψη ελεγχόμενης συνθετικής μεθόδου για την επίτευξη 2DM με επιθυμητά δομικά χαρακτηριστικά και των επιφανειακών λειτουργικότητων. Το τρέχον ποσοστό παραγωγής, η ποσότητα και η ποιότητα των 2DMs παραμένουν περιορισμένα. Η δεύτερη πρόκληση στις εφαρμογές βιοαισθητήρων των 2DMs είναι η διατήρηση της μακροπρόθεσμης σταθερότητάς τους. Η τρίτη πρόκληση είναι η ασφάλεια των 2DM σε εφαρμογές βιοανάδρασης.

Με τη μεγάλη πρόοδο σε αυτόν τον τομέα που αναπτύσσεται, αναμένονται περισσότερες ανακαλύψεις και ευρείες προοπτικές εφαρμογών βιοδιασποράς και βιοαποτύπωσης βασισμένων σε 2DMs. Κάθε 2DM τύπου γραφενίου θα έχει τα δικά του μοναδικά πλεονεκτήματα όπως και ελλείψεις που δεν μπορούν να αγνοηθούν. Για να ξεπεραστούν μερικά από τα μειονεκτήματα χρησιμοποιήθηκαν είτε άθικτα 2DMs σε βιοαισθητήρες είτε χρησιμοποιώντας 2DMs τύπου γραφενίου ως δομικά στοιχεία για να σχηματίσουν νανοσύνθετα. Εκτός αυτού, μια άλλη ενδιαφέρουσα ερευνητική κατεύθυνση είναι η κατασκευή πιο λειτουργικών και αξιόπιστων διεπαφών με βάση το 2DM.

## Βιβλιογραφία

### Κεφάλαιο 1

[1.1] <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9D%CE%B1%CE%BD%CE%BF%CF%84%CE%B5%CF%87%CE%BD%CE%BF%CE%BB%CE%BF%CE%B3%CE%AF%CE%1> (11/10/2016)

[1.2] <http://www.nature.com/nnano/journal/v9/n10/full/nnano.2014.229.html> (11/10/2016)

[1.3] [http://lyk-peir-anavr.att.sch.gr/Lessons/05TECHNOLOGY/ComputerScience/StudentWorks/03\\_Asimakopoulos\\_Nanotechnology.pdf](http://lyk-peir-anavr.att.sch.gr/Lessons/05TECHNOLOGY/ComputerScience/StudentWorks/03_Asimakopoulos_Nanotechnology.pdf)  
(17/10/2016)

[1.4] *K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, pp. 666–669, (2004)*

- [1.5] D.R. Dreyer, R.S. Ruoff, C.W. Bielawski, pp. 9336–9344, (2010)
- [1.6] <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%93%CF%81%CE%B1%CF%85%CE%AD%CE%BD%CE%B9%CE%BF> (17/10/2016)
- [1.7] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D.Jiang, Y. Zhang, S.V. , pp. 666–669, (2004)
- [1.8] [https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%92%CF%81%CE%B1%CF%B2%CE%B5%CE%AF%CE%BF\\_%CE%9D%CF%8C%CE%BC%CF%80%CF%B5%CE%BB\\_%CE%A6%CF%85%CF%83%CE%B9%CE%BA%CE%AE%CF%82](https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%92%CF%81%CE%B1%CF%B2%CE%B5%CE%AF%CE%BF_%CE%9D%CF%8C%CE%BC%CF%80%CF%B5%CE%BB_%CE%A6%CF%85%CF%83%CE%B9%CE%BA%CE%AE%CF%82) (19/10/2016)
- [1.9] H.P. Boehm, A. Clauss, G.O. Fischer, U. Hofmann *Das Adsorptionsverhalten sehr dünner Kohlenstoff-Folien*. *Anorg. Allg. Chem.*, 316 (3–4), pp. 119–127, (1962)
- [1.10] V. Kohlschütter, *P.Anorg. Allg. Chem.*, 105 (1), pp. 121–144, (1919)
- [1.11] *J.D.Proc. R. Soc. Lond.*, 106 (740), pp. 749–773, (1924)
- [1.12] *P.R.Rev.*, 71 (9), pp. 622–634, (1947)
- [1.13] A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, pp. 902–907, (2008)
- [1.14] T. Kuilla, S. Bhadra, D. Yao, N.H. Kim, S. Bose, J.H., pp. 1350–1375, (2010)
- [1.15] A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, pp. 902–907, (2008)
- [1.16] E.W. Wong, P.E. Sheehan, C.M., pp. 1971–1975, (1997)
- [1.17] M.S. Dresselhaus, *G.Adv. Phys.*, 51 (1), pp. 1–186, (2002)
- [1.18] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J., pp. 385–388, (2008)

[1.19] F. Banhart, J. Kotakoski, A.V. Krasheninnikov  
*Structural defects in grapheme ACS Nano*, 5 (1), pp. 26–41, (2010)

[1.20] Hao Y., Bharathi MS, Wang L, Liu Y, Chen H, Nie S, Wang X, Chou H, Tan C, Fallahazad B, Ramanarayan H, Magnuson CW, Tutuc E, Yakobson BI, McCarty KF, Zhang YW, Kim P, Hone J, Colombo L, Ruoff RS., pp. 720–723, (2013)

[1.21] K.S. Novoselov *Technology*. 505 (7483), p. 291, (2014)

[1.22] S.C. Ray, N.R. Jana, S.C., (2015)

[1.23] M.J. Allen, V.C. Tung, R.B., pp. 132–145, (2010)

[1.24] <https://graphene-supermarket.com/Single-Layer-Graphene-on-Copper-foil-4-x4-CVD-Cu.html>, (cited 18 February 2014)

[1.25] X.S. Li, W.W. Cai, J.H. An, S. Kim, J. Nah, D.X. Yang, pp. 1312–1314, (2009)

[1.26] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, , pp. 574–578, (2010)

## Κεφάλαιο 2

[2.1] W.J. Yu, U.J. Kim, B.R. Kang, I.H. Lee, E.H. Lee, Y.H. Lee, pp. 1401–1405, (2009)

[2.2] M. Pumera *Graphene in biosensing Mater. Today*, 14, pp. 308–315, (2011)

[2.3] T. Kuila, S. Bose, P. Khanra, A.K. Mishra, N.H. Kim, J.H., pp. 4637–4648, (2011)

[2.4] X. Dong, Y. Shi, W. Huang, P. Chen, L.J., pp. 1–5, (2010)

- [2.5] *D.J. Kim, I.Y. Sohn, J.H. Jung, O.J. Yoon, N.E. Lee, J.S., pp. 621–626, (2013)*
- [2.6] *S. Frégonèse, N. Meng, H.N. Nguyen, C. Majek, C. Maneux, H. Happy, T., pp. 27–31, (2012)*
- [2.7] *I.Y. Sohn, D.J. Kim, J.H. Jung, O.J. Yoon, N.T. Tien, T.Q., pp. 70–76, (2013)*
- [2.8] *T.Y. Chen, P.T.K. Loan, C.L. Hsu, Y.H. Lee, T.W.J. Wang, K.H. Wei, L.J., pp. 103–109, (2013)*
- [2.9] *Q. He, S. Wu, S. Gao, X. Cao, Z. Yin, H. Li, P. Chen, H., pp. 5038–5044, (2011)*
- [2.10] *Y. Huang, X. Dong, Y. Liu, L.J. Li, P., pp. 12358–12362 (2011)*
- [2.11] *C.H. Chen, C.T. Lin, Y.H. Lee, K.K. Liu, C.Y. Su, W. Zhang, L.J., pp. 43–46, (2012)*
- [2.12] *P.A. Khomyakov, A.A. Starikov, G. Brocks, P.J., pp. 115437–115442, (2010)*
- [2.13] *K.N. Parrish, D., p. 183505, (2011)*
- [2.14] *X.C. Dong, Q. Long, J. Wang, M.B.C. Park, Y.X. Huang, W. Huang, P., pp. 5156–5160, (2011)*
- [2.15] *X.H. Tan, T. Chen, X.L. Xiong, Y. Mao, G.Z. Zhu, E. Yasun, C.M. Li, Z. Zhu, W.H., pp. 8622–8627, (2012)*
- [2.16] *L. Wang, M. Xu, L. Han, M. Zhou, C.Z. Zhu, S.J., pp. 7301–7307, (2012)*
- [2.17] *J.J. Zhou, H.P. Huang, J. Xuan, J.R. Zhang, J.J., pp. 834–840, (2010)*
- [2.18] *W. Yao, L. Wang, H.Y. Wang, X.L. Zhang, L., pp. 3269–3274, (2009)*

- [2.19] S. Lee, G. Jo, S.-J. Kang, G. Wang, M. Choe, W., pp. 100–105, (2011)
- [2.20] W. Haensch, E.J. Nowak, R.H. Dennard, P.M. Solomon, A. Bryant, O.H. Dokumaci, A. Kumar, X. Wang, J.B. Johnson, M.V. IBM J. Res. Dev., 50 (4.5), pp. 339–361, (2006)
- [2.21] A.K. Geim, K.S. Nat. Mater., 6 (3), pp. 183–191, (2007)
- [2.22] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Science, 306, pp. 666–669, (2004)
- [2.23] V. Barone, O. Hod, G.E., pp. 2748–2754, (2006)
- [2.24] Z.H. Chen, Y.M. Lin, M.J. Rooks, P. Phys. E: Low-Dimens. Syst. Nanostruct., 40 (2), pp. 228–232, (2007)
- [2.25] Y. Yoon, G. Fiori, S. Hong, G. Iannaccone, J. IEEE Trans. Electron Dev., 55, pp. 2314–2323, (2008)
- [2.26] L. Liao, X. Mater. Sci. Eng. R: Rep., 70 (3–6), pp. 354–370, (2010)
- [2.27] S. Datta, Superlattices Microstruct., 28, pp. 253–278, (2000)
- [2.28] Y.W. Son, M.L. Cohen, S.G., pp. 216803–216806, (2006)
- [2.29] M. Lundstrom, J. Gou, Springer, USA (2006)
- [2.30] Y. Ji, S. Lee, B. Cho, S. Song, T., pp. 5995–6000, (2011)
- [2.31] P. Matyba, H. Yamaguchi, G. Eda, M. Chhowalla, L. Edman, N.D., pp. 637–642, (2010)
- [2.32] C.-A. Di, D. Wei, G. Yu, Y. Liu, Y. Guo, D., pp. 3289–3293, (2008)

- [2.33] S. Pang, H.N. Tsao, X. Feng, K., pp. 3488–3491, (2009)
- [2.34] Gomez. De Arco, L. Zhang, C.W. Schlenker, K. Ryu, M.E. Thompson, C., pp. 2865–2873, (2010)
- [2.35] A.K. Geim, K.S. Novoselov *The rise of graphene Nat Mater*, 6 (3), pp. 183–191, (2007)
- [2.36] B. Lee, G. Mordì, T. J. Park, L. Goux, Y. J. Chabal, K. J. Cho, E. M. Vogel, M. J. Kim, L. Colombo, R. M. Wallace, J. Kim, p. 043107, (2010)
- [2.37] J. Lee, T.-J. Ha, H. Li, K.N. Parrish, M. Holt, A., pp. 7744–7750, (2013)
- [2.38] B.J. Kim, H. Jang, S.-K. Lee, B.H. Hong, J.-H., pp. 3464–3466, (2010)
- [2.39] B.J. Kim, S.-K. Lee, M.S. Kang, J.-H. Ahn, J.H., pp. 8646–8651, (2012)
- [2.40] K. Nagashio, T. Yamashita, T. Nishimura, K. Kita, A. Toriumi., pp. 024513–24516, (2011)
- [2.41] Lee WH, Suk JW, Lee J, Hao Y, Park J, Yang JW, Ha HW, Murali S, Chou H, Akinwande D, Kim KS, Ruoff RS., pp. 1284–1290, (2012)
- [2.42] B.J. Kim, H. Jang, S.K. Lee, B.H. Hong, J.H. Ahn, J. H., pp. 3464–3466, (2010)
- [2.43] Liang, X., Sperling, B.A., Calizo, I., Cheng, G., Hacker, C.A., Zhang, Q., Obeng, Y., Yan, K. Peng, H., Li, Q., Zhu, X., Yuan, H., Hight Walker, A.R., Liu, Z., Peng, L.-M., Richter, C.A., pp. 9144–9153, (2011)
- [2.44] Chan, J., Venugopal, A., Pirkle, A., McDonnell, S., Hinojos, D., Magnuson, C.W., Ruoff, R.S., Colombo, L., Wallace, R.M., Vogel, E.M., pp. 3224–3229, (2012)

[2.45] H. Wang, Y. Wu, C. Cong, J. Shang, T., pp. 7221–7228, (2010)

### Κεφάλαιο 3

[3.1] F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, A.C. Ferrari *Nat. Photonics*, 4, pp. 611–622, (2010)

[3.2] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov *Science*, 306, pp. 666–669, (2004)

[3.3] G. Williams, B. Seger, P.V. Kamat *ACS Nano*, 2, pp. 1487–1491, (2008)

[3.4] S.R.C. Vivekchand, C.S. Rout, K.S. Subrahmanyam, A. Govindaraj, C.N.R. Rao *J. Chem. Sci.*, 120, pp. 9–13, (2008)

[3.5] A. Yella, H.W. Lee, H.N. Tsao, C.Y. Yi, A.K., pp. 629–634, (2011)

[3.6] E.M.C. Fortunato, P.M.C. Barquinha, A.C.M.B.G. Pimentel, A.M.F., pp. 590–594, (2005)

[3.7] J.O. Hwang, D.H. Lee, J.Y. Kim, T.H. Han, B.H. Kim, M. Park, K. No, S.O. Kim *J. Mater. Chem.*, 21, pp. 3432–3437, (2011)

[3.8] M. Grätzel *J. Photochem. Photobi. C: Photochem. Rev.*, 4, pp. 145–153, (2003)

[3.9] W.S. Hummers, R.E. Offeman *J. Am. Chem. Soc.*, 80, p. 1339, (1958)

[3.10] Y.L. Chen, Z.A. Hu, Y.Q. Chang, H.W. Wang, Z.Y. Zhang, Y.Y. Yang, H.Y. Wu *J. Phy. Chem. C*, 115, p. 2563, (2011)



- [3.11] S. Park, J. An, J.R. Potts, A. Velamakanni, S. Murali, R.S. Ruoff *Carbon*, 49 (2011), pp. 3019–3023, (2011)
- [3.12] J.M. Calleja, M. Cardona *Phys. Rev. B*, 16, p. 3753, (1977)
- [3.13] C.A. Arguello, D.L. Rousseau, S.P.S. Porto *Phys. Rev.*, 181, p. 1351, (1969)
- [3.14] W.T. Song, J. Xie, S.Y. Liu, Y.X. Zheng, G.S. Cao, T.J. Zhu, X.B. Zhao *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7, pp. 2164–2174, (2012)
- [3.15] D. Yang, A. Velamakanni, G. Bozoklu, S. Park, M. Stoller, R.D. Piner, S. Stankovich, I. Jung, D.A. Field, C.A. Ventrice Jr, R.S. Ruoff *Carbon*, 47, pp. 145–152, (2009)
- [3.16] Z. He, G. Guai, J. Liu, C. Guo, J.S.C. Loo, C.M. Li, T.T.Y. Tan *Nanoscale*, 3, pp. 4613–4616, (2011),
- [3.17] S. Moussa, V. Abdelsayed, M.S.E. Shall *Chem. Phys. Lett.*, 510, pp. 179–184, (2011)
- [3.18] H.J. Kim, Y.C. Kim, J.T. Hong, M.J. Kim, H.W. Seo, J.W. Park, J.Y. Choi *J. Electr. Eng. Technol.*, 2, pp. 513–517, (2007)
- [3.19] H.-P. Wang, T.-Y. Lin, C.-W. Hsu, M.-L. Tsai, C.-H., pp. 9325–9335, (2013)
- [3.20] H. Tian, X. Yu, J. Zhang, W. Duan, F. Tian, T. Yu *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7, pp. 4686–4691, (2012)
- [3.21] M. Wu, X. Lin, Y. Wang, L. Wang, W. Guo, D. Qi, X. Peng, A. Hagfeldt, M. Grätzel, T. Ma *J. Am. Chem. Soc.*, pp. 3419–3428, (2012)
- [3.22] M.-H. Yeh, L.-Y. Lin, C.-P. Lee, H.-Y. Wei, C.-Y. Chen, C.-G. Wu, R. Vittal, K.-C. Ho *J. Mater. Chem.*, 21, pp. 19021–19029, (2011)

- [3.23] M. Wu, T. Ma *ChemSusChem*, 5, pp. 1343–1357, (2012)
- [3.24] T.-L. Zhang, H.-Y. Chen, C.-Y. Su, D.-B. Kuang *J. Mater. Chem. A*, 1, pp. 1724–1730, (2013)
- [3.25] C. Bu, Q. Tai, Y. Liu, S. Guo, X. Zhao *J. Power Sour.*, 221, pp. 78–83, (2013)
- [3.26] G. Veerappan, K. Bojan, S.-W. Rhee *ACS Appl. Mater. Interfac.*, 3, pp. 857–862, (2011)
- [3.27] L.-Y. Chang, C.-P. Lee, K.-C. Huang, Y.-C. Wang, M.-H. Yeh, J.-J. Lin, K.-C. Ho *J. Mater. Chem.*, 22, pp. 3185–3191, (2012)
- [3.28] M.-H. Yeh, C.-L. Sun, J.-S. Su, L.-Y. Lin, C.-P. Lee, C.-Y. Chen, C.-G. Wu, R. Vittal, K.-C. Ho *Carbon*, 50, pp. 4192–4202, (2012)
- [3.29] C.-H. Chiang, C.-G. Wu *Org. Electron.*, 14, pp. 1769–1776, (2013)
- [3.30] Y. Xu, Y. Wang, J. Liang, Y. Huang, Y. Ma, X. Wan, Y. Chen *Nano Res.*, 2, pp. 343–348, (2009)
- [3.31] J.-G. Chen, H.-Y. Wei, K.-C. Ho *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 91, pp. 1472–1477, (2007)
- [3.32] B. Fan, X. Mei, K. Sun, J. Ouyang *Appl. Phys. Lett.*, 93, p. 143103, (2008)
- [3.33] Y. Xue, J. Liu, H. Chen, R. Wang, D. Li, J. Qu, L. Dai *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 51, pp. 12124–12127, (2012)
- [3.34] J.D. Roy-Mayhew, D.J. Bozym, C. Punckt, I.A. Aksay *ACS Nano*, 4, pp. 6203–6211, (2010)
- [3.35] H. Wang, T. Maiyalagan, X. Wang *ACS Catal.*, 2, pp. 781–794, (2012)
- [3.36] J. Shen, Y. Zhu, X. Yang, C. Li *Chem. Commun.*, 48, pp. 3686–3699, (2012)

- [3.37] S. Zhu, J. Zhang, C. Qiao, S. Tang, Y. Li, W. Yuan, B. Li, L. Tian, F. Liu, R. Hu, H. Gao, H. Wei, H. Zhang, H. Sun, B. Yang *Chem.*, pp. 6858–6860, (2011)
- [3.38] L. Tang, R. Ji, X. Cao, J. Lin, H. Jiang, X. Li, K.S. Teng, C.M. Luk, S. Zeng, J. Hao, S.P. Lau *ACS Nano*, 6, pp. 5102–5110, (2012)
- [3.39] J.K. Kim, M.J. Park, S.J. Kim, D.H. Wang, S.P. Cho, S. Bae, J.H. Park, B.H. Hong *ACS Nano*, 7, pp. 7207–7212, (2013)
- [3.40] V. Gupta, N. Chaudhary, R. Srivastava, G.D. Sharma, R. Bhardwaj, S. Chand *J. Am. Chem. Soc.*, 133, pp. 9960–9963, (2011)
- [3.41] M. Li, W. Ni, B. Kan, X. Wan, L. Zhang, Q. Zhang, G. Long, Y. Zuo, Y. Chen *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15, pp. 18973–18978, (2013)
- [3.42] C. Deibel, V. Dyakonov *Rep Prog Phys*, 73, p. 96401, (2010)
- [3.43] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E.D., p. 1, (2015)
- [3.44] Z. He, C. Zhong, S. Su, M. Xu, H. Wu, Y. Cao *Nat Photonics*, 6, p. 593, (2012)
- [3.45] G. Li, R. Zhu, Y. Yang *Nat Photonics*, 6 (3), p. 153, (2012)
- [3.46] A. Facchetti *Mater Today*, 16, p. 123, (2013)
- [3.47] Guo, C., Lin, Y.-H., Witman, M.D., Smith, K.A., Wang, C., Hexemer, A., Strzalka, J., Gomez, E.D., Verduzco R., *Nano Lett*, 13, p. 2957, (2013)
- [3.48] J.K. Keum, J.F. Browning, K. Xiao, M. Shao, C.E. Halbert, K. Hong *Appl Phys Lett*, 103, p. 223301, (2013)

- [3.49] C.R. McNeill, A. Abrusci, I. Hwang, M.A. Ruderer, P. Muller-Buschbaum, N.C. Greenham *Adv Funct Mater*, 19, p. 3103, (2009)
- [3.50] S. Nam, M. Shin, H. Kim, C.-S. Ha, M. Ree, Y. Kim *Adv Funct Mater*, 21, p. 4527, (2011)
- [3.51] H. Kim, A.A. Abdala, C.W. Macosko *Macromolecules*, 43, p. 6515, (2010)
- [3.52] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S.I. Khondaker, *S. Seal Prog Mater Sci*, 56, p. 1178, (2011)
- [3.53] Liu Q., Liu Z., Zhang X., Yang L., Zhang N., Pan G., Yin S., Chen Y., Wei J., 19, p.894, (2009)
- [3.54] D. Yu, Y. Yang, M. Durstock, J.-B. Baek, L. Dai *ACS Nano*, 4, p. 5633, (2010)
- [3.55] D. Yu, K. Park, M. Durstock, L. Dai *J Phys Chem Lett*, 2, p. 1113, (2011)
- [3.56] Jun G.H., Jin S.H., Lee B., Kim B.H., Chae W.-S., Hong S.H., Jeon, S., *Energy Environ Sci*, 6, p. 3000, (2013)
- [3.57] E. Kymakis, N. Kornilios, E. Koudoumas *J Phys D Appl Phys*, 41, p. 165110, (2008)
- [3.58] J. Clark, C. Silva, R. Friend, F. Spano *Phys Rev Lett*, 98, p. 206406, (2007)
- [3.59] S.D. Stranks, C.-K. Yong, J.A. Alexander-Webber, C. Weisspfennig, M.B. Johnston, L.M. Herz, Nicholas, R.J., *ACS Nano*, 6, p. 6058, (2012)
- [3.60] A. Foertig, A. Baumann, D. Rauh, V. Dyakonov, C. Deibel *Appl Phys Lett*, 95, p. 52104, (2009)
- [3.61] L.J.A. Koster, M. Kemerink, M.M. Wienk, K. Maturová, R.A.J. Janssen *Adv Mater*, 23, p. 1670, (2011)

- [3.62] V. Jankovic, Y. Yang, J.B. You, L.T. Dou, Y.S. Liu P., pp. 3815–3822, (2013)
- [3.63] M. Eslamian Spray-on thin film PV solar cells: advances, potentials and challenges *Coatings*, 4, pp. 60–84, (2014)
- [3.64] K.D. Jayawardena, L.J. Rozanski, C.A. Mills, M.J. Be liatis, N.A., pp. 8411–8427, (2013)
- [3.65] G. Li, R. Zhu, Y. Yang Polymer solar cells *Nat Photonics*, 6, pp. 153–161, (2012)
- [3.66] R. Po, A. Bernardi, A. Calabrese, C. Carbonera, G. C orso, A., p. 925, (2014)
- [3.67] M.C. Scharber, N.S., pp. 1929–1940, (2013)
- [3.68] D. Lupo, W. Clemens, S. Breitung, K., pp. 1–26, (2013)
- [3.69] MJ Allen , VC Tung , RB Kaner, AK Srivastava *Chem. Rev.* , 110 , σελ. 132 – 145, (2009)
- [3.70] M. Batmunkh, C.J. Shearer, M.J. Biggs, J.G. Shapter *J. Mater. Chem. A*, 3 , pp. 9020–9031, (2015)
- [3.71] H. Zhu, J. Wei, K. Wang, D. Wu *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 93 , pp. 1461–1470, (2009)
- [3.70] F. Machui, M. Hösel, N. Li, G.D. Spyropoulos, T. Am eri, R.R., 7, p. 2792, (2014)

#### Κεφάλαιο 4

- [4.1] A. Yoshino *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 340 (425) (2000)
- [4.2] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough *Mater. Res. Bull.*, 15, p. 783, (1980)

- [4.3] J.N. Reimers, J.R. Dahn *J. Electrochem. Soc.*, 139, p. 2091, (1992)
- [4.4] G.A. Nazri, A. Rougier, K.F. Kia *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 435, p. 635, (1997)
- [4.5] H. Tukamoto, A.R. West *J. Electrochem. Soc.*, 144, p. 3164, (1997)
- [4.6] S.-T. Myung, N. Kumagai, S. Komaba, H.-T. Chung *Solid State Ionics*, 839, p. 47, (2001)
- [4.7] Z.S. Peng, C.R. Wan, C.Y. Jiang *J. Power Sources*, 72, p. 215, (1998)
- [4.8] W.S. Yoon, K.B. Kim *J. Power Sources*, 81, p. 517, (1999)
- [4.9] M. Yoshio, H. Tanaka, K. Tominaga, H. Noguchi *J. Power Sources*, 70, p. 347, (1998)
- [4.10] C.-H. Lu, P.-Y. Yeh *J. Mater. Chem.*, 10, p. 599, (2000)
- [4.11] C.-H. Lu, P.-Y. Yeh *J. Eur. Cer. Soc.*, 22, p. 673, (2002)
- [4.12] Z.-W. Fu, J. Ma, Q.-Z. Qin *Solid State Ionics*, 176, p. 1635, (2005)
- [4.13] I.D. Scot, Y.S. Jung, A.S. Cavanagh, Y. Yan, A.C. Dillon, S.M. George, S.-H. Lee *Nano Lett.*, 11, p. 414, (2011)
- [4.14] P. Ghosh, S. Mahanty, R.N. Basu *Mater. Chem. Phys.*, 110, p. 406, (2008)
- [4.15] M. Okubo, E. Hosono, T. Kubo, H.S. Zhou, I. Honma *Solid State Ionics*, 180, p. 612, (2009)
- [4.16] M. Tabuchi, K. Ado, H. Kobayashi, H. Sakaebe, H. Kageyama, C. Masquelier, M. Yonemura, A. Hirano, R. Kanno *J. Mater. Chem.*, 9, p. 199, (1999)

- [4.17] H. Kobayashi, H. Shigemura, M. Tabuchi, H. Sakaebe, K. Ado, H. Kageyama, A. Hirano, R. Kanno, M. Wakita, S. Morimoto, S. Nasu *J. Electrochem. Soc.*, 147, p. 960, (2000)
- [4.18] S.-W. Song, K.-S. Han, I. Sasagawa, T. Watanabe *Solid State Ionics*, 135, p. 277, (2000)
- [4.19] X. Qian, X. Cheng, Z. Wang, X. Huang, R. Guo, D. Mao, C. Chang, W. Song *Nanotechnology*, 20, p. 115608, (2009)
- [4.20] Z. Yang, J. Zhang, M.C. Kintner-Meyer, X. Lu, D. Choi, J.P. Lemmon, J. Liu *Chem. Rev.*, 111, pp. 3577-3613, (2011)
- [4.21] M.R. Palacín *Chem. Soc. Rev.*, 38, pp. 2565-2575, (2009)
- [4.22] H. Li, Z. Wang, L. Chen, X. Huang *Adv. Mater.*, 21, pp. 4593-4607, (2009)
- [4.23] P.G. Bruce, S.A. Freunberger, L.J. Hardwick, J.-M. Tarascon *Nat. Mater.*, 11, pp. 19-29, (2011)
- [4.24] A. Manthiram, Y. Fu, Y.-S. Su *Acc. Chem. Res.*, 46, pp. 1125-1134, (2012)
- [4.25] G. Zhou, L.C. Yin, D.W. Wang, L. Li, S. Pei, I.R. Gentle, F. Li, H.-M. Cheng *ACS Nano*, 7, pp. 5367-5375, (2013)
- [4.26] H.-J. Peng, J.-Q. Huang, M.Q. Zhao, Q. Zhang, X.-B. Cheng, X.-Y. Liu, W.-Z. Qian, F. Wei *Adv. Funct. Mater.*, 24, pp. 2772-2781, (2014)
- [4.27] M.-Q. Zhao, Q. Zhang, J.-Q. Huang, G.-L. Tian, J.Q. Nie, H.J. Peng, F. Wei *Nat. Commun.*, 5, pp. 3410-3417, (2014)

- [4.28] W.W. Zhou, C.W. Cheng, J.P. Liu, Y.Y. Tay, J.Jiang, X.T. Jia, J.X. Zhang, H. Gong, H.H. Hng, T. Yu, H.J., pp. 2439–2445, (2011)
- [4.29] Y.S. Luo, J.L. Liu, Z.Y. Zeng, C.F. Ng, L.J. Ma, H. Zhang, J.Y. Li, Z.X. Shen, H.J., pp. 6136–6143, (2013)
- [4.30] H. Gwon, D.H. Seo, S.W. Kim, J. Kim, K. Kang, pp. 3285–3292, (2009)
- [4.31] J. Barker, M.Y. Saidi, J.L., pp. A684–A688, (2003)
- [4.32] F.H. Ning, S. Li, B. Xu, C.Y., pp. 46–48, (2014)
- [4.33] H.Y. Zhao, F. Li, X.Q. Liu, W.Q. Xiong, B. Chen, H.L. Shao, D.Y. Que, Z. Zhang, Y., pp. 124–133, (2015)
- [4.34] P.P. Prosini, D. Zane, M., pp. 3517–3523, (2001)
- [4.35] Y.L. Yao, H.C. Liu, G.C. Li, H.R. Peng, K.Z., pp. 340–345, (2013)
- [4.36] Z.Z. Wang, H.F. Guo, P., pp. 26–32, (2015)
- [4.37] J. Barker, M.Y. Saidi, J.L., pp. A1670–A1677, (2004)
- [4.38] L.A. Groat, M. Raudsepp, F.C. Hawthorne, T.S. Ercit, B.L. Sherrieff, J.S., pp. 992–1008, (1990)
- [4.39] H.Q. Li, H.S., pp. 1201–1217, (2012)
- [4.40] Y.Z. Li, Z. Zhou, X.P. Gao, J. Yan, pp. 633–637, (2006)
- [4.41] J.P. Li, A.G.L. Bao, G.L., pp. 45–48, (2014)
- [4.42] J. Barker, M.Y. Saidi, R.K.B. Gover, P. Burns, A. Bryan, pp. 927–931, (2007)
- [4.43] Z.M. Liu, Y.L. Fan, W.J. Peng, Z.X. Wang, H.J. Guo, X.H. Li, J.X., pp. 4267–4271, (2014)



- [4.44] X.F. Sun, Y.L. Xu, G.G. Chen, P. Ding, X.Y., pp. 236–241, (2014)
- [4.45] Z.H. Yu, L.H., pp. 20–25, (2016)
- [4.46] F.F. Guo, X.X. Zou, K.X. Wnag, Y.P. Liu, F. Zhang, Y.Y., pp. 78209–78214, (2015)
- [4.47] L.F. Lai, J.X. Zhu, Z.G. Li, D. Yu, S.R. Jiang, X.Y. Cai, Q.Y. Yan, Y.M. Lam, Z.X. Shen, J.Y., pp. 134–143, (2014)
- [4.48] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J.W. Suk, J.R. Potts, R.S., pp. 3906–3924, (2010)
- [4.49] X. Wang, X. Zhu, K. Yao, J. Zhang, Z., pp. 133–139, (2011)
- [4.50] S.M. Paek, E. Yoo, pp. 72–75, (2008)
- [4.51] J. Li, L. Zhang, L.F. Zhang, W.W. Hao, H.B. Wang, Q.T. Qu, H.H., pp. 311–319, (2014)
- [4.52] H.W. Tang, Y.L. Si, K. Chang, X.N. Fu, B. Li, E. Shangguan, Z.R. Chang, X.Z. Yuan, H.J., pp. 131–138, (2015)
- [4.53] Y. Jiang, W.W. Xu, D.D. Chen, Z. Jiao, H.J. Zhang, Q.L. Ma, X.H. Cai, B. Zhao, Y.L., pp. 377–383, (2012)
- [4.54] D.Z. Kong, W.N. Ren, Y.S. Luo, Y.P. Yang, C.W., pp. 20221–20230, (2014)
- [4.55] J.P. Li, A.G.L. Bao, G.L. Mo. *Solid State Ion.*, 264, pp. 45–48, (2014)
- [4.56] S.B. Ni, J.C. Zhang, J.J. Ma, X.L. Yang, L.L. Zhang. *J. Power Sources*, 296 , pp. 377–382, (2015)
- [4.57] Z.M. Liu, W.J. Peng, Y.L. Fan, X.H. Li, Z.X. Wang, H.J. Guo, J.X., pp. 9188–9192, (2015)

[4.58] Z.M. Liu, W.J. Peng, Y.L. Fan, X.H. Li, Z.X. Wang, H.J. Guo, J.X., pp. 496–503, (2015)

[4.59] H.P. Cong, S. Xin, S.H., pp. 482–490, (2015)

[4.60] S.B. Ni, J.C. Zhang, J.J. Ma, X.L. Yang, L.L, pp. 377–382, (2015)

[4.61] W.S. Hummers, R.E., pp. 1339–1339, (1958)

[4.62] Y.W. Zhu, S. Murali, M.D. Stoller, K.J. Ganesh, W.W. Cai, P.J. Ferreira, A. Pirkle, P.M. Wallace, K.A. Cychosz, M. Thommes, D. Su, E.A. Stach, R.S., pp. 1537–1541, (2011)

[4.63] M.D. Bhatt, C., pp. 4799–4844, (2015)

[4.64] J.P. Li, A.G.L. Bao, G.L., pp. 45–48, (2014)

## Κεφάλαιο 5

[5.1] Chaoliang Tan, Xiehong Cao, Xue-Jun Wu, Qiyan He, Jian Yang, Xiao Zhang, Junze Chen, Wei Zhao, Shikui Han, Gwang-Hyeon Nam, Melinda Sindoro, and Hua Zhang, *Chem. Rev.*, 117 (9), p. 6225, (2017)

[5.2] Chaoliang Tan, Hua Zhang, *Chem. Soc. Rev.*, 44 (9), p. 2713, (2015)

[5.3] Stanislav Presolski, Martin Pumera, *Today*, 19, p. 140, (2016)

[5.4] Yinfang Song, Wen Sun, Feng Jiang, 76, p. 195, (2016)

[5.5] H. Huang, Li Chunyan, *Ren Guosheng*. (1), p. 24, (2017)

- [5.6] *Liuting Mo, Juan Li, Qiaoling Liu, Liping Qiu, WeihongTan.*, 89, p. 201, (2017)
- [5.7] *Juanjuan Liu, Yonglei Chen, Weifeng Wang, Jie Feng, Meijuan Liang, Sudai Ma, Xingguo Chen.*, 45 (8), p. 2308, (2016)
- [5.8] *Yongqiang Dong, Qian Wang, Haishan Wu, Yingmei Chen, Chun-Hua Lu, Yuwu Chi, Huang-Hao Ya*, 12 (39), p. 5376, (2016)
- [5.9] *Wei Wen, Yang Song, Xu Yan, Chengzhou Zhu, Dan Du, Shengfu Wang, Abdullah M. Asiri, Yuehe Lin*, 7 (1), p. 15, (2015)
- [5.10] *Jun Yin, Jidong Li, Yang Hang, Jin Yu, Guoan Tai, Xuemei Li, Zhuhua Zhang, Wanlin G*, 12 (22), p. 2942, (2016)
- [5.11] *Amir Pakdel, Yoshio Bando, Dmitri Golberg*, 43 (3), p. 934, (2014)
- [5.12] *Runqing Li, Jingquan Liu, Luhua Li, Hongbin Wang, Ziqing Weng, Simon K. H. Lam, Aijun Du, Ying Chen, Colin J. Barrow, Wenrong Yang*, 50 (2), p. 225, (2014)
- [5.13] *K. S. Novoselov, V. I. Fal'ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, K. Kim*, 490 (7419), p. 192, (2012)
- [5.14] *Song-Liang Cai, Wei-Guang Zhang, Ronald N. Zuckermann, Zhan-Ting Li, Xin Zhao, Yi Li.*, 27 (38), p. 5762, (2015)
- [5.15] *Hao Liu, Chih-Hao Hsu, Zhiwei Lin, Wenpeng Shan, Jing Wang, Jing Jiang, Mingjun Huang, Bernard Lotz, Xinfei Yu, Wen-Bin Zhang, Kan Yue, and Stephen Z. D. Cheng.*, 136 (30), p. 10691, (2014)

## Ευρετήριο Εικόνων

### Κεφάλαιο 1:

Εικόνα 1.1 Ένα χρονοδιάγραμμα επιλεγμένων γεγονότων στην ιστορία του γραφενίου.

Εικόνα 1.2 Δομή γραφενίου προερχόμενη από γραφίτη.

Εικόνα 1.3 Πραγματικές φέτες γραφενίου.

Εικόνα 1.4 Οπτική μικροσκοπία εικόνων γραφενίου και εικόνα διάταξης SEM.

Εικόνα 1.5 Διαδικασία κατασκευής των δειγμάτων της οργανικής επικάλυψης.

Εικόνα 1.6 Στάδια διεργασίας για την απόκτηση γραφενίου από οξείδιο γραφίτη.

Εικόνα 1.7 Δύο περίπου 30 ίντσα (75 cm) φύλλα γραφενίου από την μέθοδο CVD (χημική εναπόθεση ατμών).

Εικόνα 1.8 Οπτικό μικροσκόπιο 1 cm ενιαίου κρυστάλλου γραφενίου.

Πίνακας 1 Σύγκριση των διαφορετικών μεθόδων παραγωγής γραφενίου.

### Κεφάλαιο 2:

Εικόνα 2.1 Σχηματική μεταφοράς της κατασκευής τρανζίστορ γραφενίου επίδρασης πεδίου.

Εικόνα 2.2 Φάσματα Raman του γραφενίου σε ηλεκτρόδια ITO, το γραφένιο σε γυάλινο υπόστρωμα και ITO αντίστοιχα.

Εικόνα 2.3 Ισοδύναμες αντιστάσεις των FETs με διαφορετική τάση πύλης και απόσταση μεταξύ των πλακών.

Εικόνα 2.4 Σχέση μεταξύ των μέγιστων ισοδύναμων αντιστάσεων και των αποστάσεων των πλακών.

Εικόνα 2.5 Δομή συσκευής Double-Gate GNR-FET.

Εικόνα 2.6 Χαρακτηριστικά  $I_D - V_G$  των προσομοιωμένων δομών συσκευής.

Εικόνα 2.7 Αναλογία  $I_{on}$  έναντι  $I_{on} / I_{off}$  για τις δομές C-MOSFET και H-MOSFET που παρουσιάζεται στην λογαριθμική κλίμακα, μαζί με τις καλύτερες και χειρότερες περιπτώσεις της προκύπτουσας αναλογίας.

Εικόνα 2.8 Διαδικασία κατασκευής εύκαμπτων GFETs.

Εικόνα 2.9 Ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των GFETs σε υπόστρωμα PEN με (a) γραφική απεικόνιση  $R_{tot} - V_{tg}$  του εύκαμπτου GFET και μια οπτική μικρογραφία  $g_m - V_{tg}$  μιας εύκαμπτης συσκευής GFET με ανόπτηση P4, με (b) χαρακτηριστικά  $R_t - V_{tg}$  των εύκαμπτων GFETs με τις διαφορετικές διαδικασίες ανόπτησης (P1 - P4), με (c),(d) εικόνες SEM πριν και μετά τη μείωση υπολειμμάτων PMMA με ανόπτηση, με (e) η κινητικότητα των εύκαμπτων GFETs από τη μέτρηση DC και με (f) τα χαρακτηριστικά της μείωσης της  $R_{tot}$  και της αύξησης της αναλογίας on/off.

Εικόνα 2.10 Τιμές κινητικότητα για εύκαμπτα GFETs κάτω από διαφορετικές συνθήκες κάμψης.

### Κεφάλαιο 3:

Εικόνα 3.1 Το πρότυπο XRD για το σύνθετο ZnO-γραφενίου (επάνω) και ZnO (κάτω).

Εικόνα 3.2 Φασματογραφία Raman για την σύνθεση ZnO-γραφενίου.

Εικόνα 3.3 Νανოსωματίδια ZnO και η σύνθεση ZnO-γραφενίου.

Εικόνα 3.4 Καμπύλη J - V για σύνθετα ηλεκτρόδια απλού ZnO και για ZnO-γραφενίου.

Εικόνα 3.5 Σύγκριση της έντασης PL του σύνθετου ZnO και του ZnO-γραφενίου.

Εικόνα 3.6 (a) Εικόνα TEM των μονοδιασπαρμένων GDs με το αντίστοιχο HRTEM (Υψηλή ανάλυση ηλεκτρονικής μετάδοσης μικροσκοπίας),(b) εικόνα AFM τριών τυχαίων μονοδιασπαρμένων GDs και το αντίστοιχο προφίλ ύψους τους,(c) δύο κορυφές φάσματος απορρόφησης στα 228 και 282 nm για το αραιωμένο διάλυμα GD,(d) τα φάσματα PL του διαλύματος των GDs.

Εικόνα 3.7 (a) Είναι η διατομή της ταινίας PEDOT: PSS και η εικόνα (b) αφορά διατομή για την ταινία GD-PEDOT: PSS. Αντίστοιχη κάτοψη για τις ταινίες των (c) PEDOT: PSS και (d) GD-PEDOT: PSS αντίστοιχα.

Εικόνα 3.8 Μια σχηματική αναπαράσταση της μεταφοράς φορτίου σε ηλιακή κυψέλη DSSC.

Εικόνα 3.9 Αποδόσεις φωτοβολταϊκών κυψελών σε όλες τις πραγματικές συνθήκες φωτισμού.

Εικόνα 3.10 (a) απόδοση και (b) πυκνότητα ρεύματος βραχυκυκλώματος  $J_{sc}$  των P3HT/ F8BT κυψελών ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του γραφενίου.

Εικόνα 3.11 Δεδομένα εξωτερικών κβαντικών αποδόσεων EQE των κυψελών P3HT / F8BT ως συνάρτηση της συγκέντρωσης γραφενίου.

Εικόνα 3.12 Απεικόνιση της αύξησης των ακαδημαϊκών ιδρυμάτων στον κόσμο που ασχολούνται με την έρευνα των πολυμερών ηλιακών κυψελών.

Εικόνα 3.13 Αλλαγή της αποδοτικότητας μετατροπής ισχύος (PCE) των PSC από το 2001 έως το 2014.

## Κεφάλαιο 4:

Εικόνα 4.1 Εικόνα της νανοκρυσταλλικής δομής  $LiCoO_2$  με με (a) ταχεία θερμική ανόπτηση (b) υδροθερμική μέθοδο (c) αντίδραση παλινδρόμησης (d) μέθοδο της καύσης (e) & (f) την μέθοδο διαλυμένου άλατος (g) τις νανοϊνες  $LiCoO_2$  από υψηλή ηλεκτροστατική συχνότητας και (h) νανοράβδοι  $LiCoO_2$  με τη μέθοδο ανοδικής οξειδωσης.

Εικόνα 4.2 Σχηματικό διάγραμμα για την μπαταρία ιόντων λιθίου.

Εικόνα 4.3 Σχηματική σύγκριση των θεωρητικών τιμών των βαρυμετρικών / ογκομετρικών πυκνοτήτων ενέργειας των μπαταριών ιόντων λιθίου (γραφήτη /  $LiCoO_2$ ) και Li-S.

Εικόνα 4.4 (a) Σχηματικές υβριδικές δομές των G/SWNT, DTG, N-ACNT-G και G/SWNT-PC. (b) Εικόνα SEM των συνθέτων G/SWNT-S. Στο (c και d) HRTEM εικόνες δομής DTG. Στο (e) επιδόσεις μεγάλου κύκλου των καθόδων DTG / S που δοκιμάστηκαν στους 1 C, 5 C και 10 C, αντίστοιχα.

Εικόνα 4.5 Σχηματική απεικόνιση της προετοιμασίας της σύνθεσης  $LiVPO_4 F$  / NG νανοσύνθετων.

Εικόνα 4.6 Αρχικές καμπύλες φόρτισης / εκφόρτισης και ηλεκτροδίων  $LiVPO_4 F$  και  $LiVPO_4 F$  / NG μεταξύ 3,0 και 4,5 V (έναντι  $Li^+ / Li$ ) στους 0,1 C για 60 κύκλους.

Εικόνα 4.7 Εικόνες απ' την μορφολογία της επιφάνειας και τη μικροδομή των δειγμάτων NG,  $LiVPO_4 F$  και  $LiVPO_4 F$  / NG με (a, b) χαρακτηρισμό της μορφολογίας του νανοσωματιδίου NG, στο(c, d), σφαιρικά σωματίδια  $LiVPO_4 F$ , με (e, f), απεικονίζει τα νανοσωματίδια NG περιβάλλοντα από σωματίδια  $LiVPO_4 F$ , ενώ κάποια από αυτά είναι διασκορπισμένα και ενσωματωμένα μεταξύ των σωματιδίων  $LiVPO_4$ .

Εικόνα 4.8 Εικόνες TEM των νανοσύνθετων NG,  $LiVPO_4 F$ ,  $LiVPO_4 F$  / NG με(a, b),είναι λεπτές ρυτίδες και πτυχώσεις των εύκαμπτων 3D νανοσωματιδίων

NG, στο (c, d), μεγέθη σωματιδίων του  $\text{LiVPO}_4\text{F}$  κατά μέσο όρο 130 nm, στο (e, f), τα νανοσωματίδια NG είναι ομοιόμορφα κατανεμημένα στο μίγμα νανοσύνθετου  $\text{LiVP}_4\text{F} / \text{NG}$ .

### Μεταφράσεις Αγγλικών Όρων.

<b>Αγγλικά Αρκτικόλεξα</b>	<b>Αγγλικά Ονομασία Αρκτικόλεξων</b>	<b>Ελληνική Έννοια Αγγλικών Όρων</b>
AlN	Aluminium Nitride	Νιτρίδιο του Αλουμινίου
AOI	Angle Of Incidence	Γωνία Πρόσπτωσης
ATP	Adenosine Triphosphate	Τριφωσφορική αδενοσίνη
BG	Bandgap	Ενεργειακό Χάσμα
BHJ	Bulk HeteroJunctions	Ετεροεπαφές όγκου
CE	Catalyst Etching	Εγχάραξη Καταλύτη
CNT	Carbon Nano Tubes	Νανοσωλήνες Άνθρακα
CVD	Chemical vapor deposition	Χημική Εναπόθεσης Ατμών
DTG	Unstacked Double Layer Templated Graphene	Δομή Διπλής Στρώσης με Πλαίσιο Γραφενίου
DSSCs	Dye Sensitized Solar Cells	Συμβατικές Ηλιακές Κυψέλες
DG GNR-FET	Double Gate Graphene Nanoribbon Field Effect Transistor	Τρανζίστορ Νανοσωλήνων Γραφενίου Επίδρασης Πεδίου Διπλής Πύλης
EG	Epitaxial Graphene	Επιταξιακό Υπόστρωμα Γραφενίου
EQE	External Quantum Efficiency	Εξωτερικές Κβαντικές Αποδόσεις
F8BT	9,9-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole	Πολυδικοκτιοφλουρένιο-μπενζοθιαδιαζόλιο
FTO	Fluorine doped Tin Oxide	Μεμβράνη οξειδίου του κασσιτέρου με πρόσμιξη φθορίου
GNRs	Graphene Nanoribbons	Νανοσωλήνες Γραφενίου
GNR-A	GNR-Armchair	Άκρα Νανοσωλήνα Γραφενίου
G/SWNT	Graphene -Single Walled Nanotubes	Δομές Απλού Τοιχώματος Νανοσωλήνων Άνθρακα με βάση το γραφένιο

<b>G/SWNT-PC</b>	<b>Graphene -Single Walled Nanotubes-Porous Carbon</b>	<b>Δομή με Απλού Τοιχώματος Νανοσωλήνων Πορώδους Άνθρακα με Βάση Γραφενίου</b>
<b>IGFETs</b>	<b>Insulated Graphene Field Effect Transistor</b>	<b>Ολοκληρωμένο Τρανζίστορ Γραφενίου Επίδρασης Πεδίου</b>
<b>ITO</b>	<b>Indium Tin Oxide</b>	<b>Οξειδίου Κασσιτέρου του Ινδίου</b>
<b>LIB</b>	<b>Lithium Ion Battery</b>	<b>Μπαταρία Ιόντων Λιθίου</b>
<b>MOSFET</b>	<b>Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor</b>	<b>Τρανζίστορ Επίδρασης Πεδίου Ημιαγωγού Μεταλικού Οξειδίου</b>
<b>N-ACNT-G</b>	<b>Nitrogen Doped Aligned CNT Graphene</b>	<b>Δομή με Ενίσχυση Αζώτου και Απλού Τοιχώματος Νανοσωλήνων Άνθρακα με Βάση το Γραφένιο</b>
<b>NG</b>	<b>Nitrogen Doped Graphene</b>	<b>Σύνθεση του Αζώτου με Πρόσμιξη Γραφενίου</b>
<b>OC</b>	<b>Output Conductance</b>	<b>Αγωγιμότητα Εξόδου</b>
<b>PEDOTPS</b>	<b>Poly Ethylene Dioxythiophene</b>	<b>Πολυμερικό Σουλφονωμένο Μόριο Πολυστυρενίου</b>
<b>P3HT</b>	<b>Poly3-HexylThiophene</b>	<b>ΠολυτρίοΕξυλοθειόφαινο</b>
<b>PEN</b>	<b>Poly Ethylene Naphthalate</b>	<b>Ναφθαλικό πολυαιθυλένιο</b>
<b>PDA</b>	<b>Post Deposition Anneal</b>	<b>Ανόπτηση Εναπόθεσης</b>
<b>PDMS</b>	<b>Poly DimethylSiloxane</b>	<b>Πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο</b>
<b>PMMA</b>	<b>Poly MethylMethAcrylate</b>	<b>Μεθακρυλικό πολυμεθύλιο</b>
<b>PL</b>	<b>Plasmon Photoluminescence</b>	<b>Φωτοφωταύγειας</b>
<b>PS</b>	<b>Phonon Scattering</b>	<b>Φωτονικής Διασποράς</b>
<b>SLG</b>	<b>Single Layer Graphene</b>	<b>Ενιαίο Στρώμα Ταινίας Γραφενίου</b>