



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**Υβριδικά υλικά βασισμένα σε γραφένιο και χαλκογενίδια
μετάλλων για ενεργειακές εφαρμογές**

**ΑΝΤΩΝΙΑ ΚΑΓΚΟΥΡΑ
ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΥΛΙΚΩΝ**

ΑΘΗΝΑ

ΙΟΥΝΙΟΣ 2019

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Υβριδικά υλικά βασισμένα σε γραφένιο και χαλκογενίδια μετάλλων για ενεργειακές εφαρμογές

ΑΝΤΩΝΙΑ ΚΑΓΚΟΥΡΑ

A.M.: 001505

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ ΦΙΛΙΠΠΟΠΟΥΛΟΣ, Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗΣ:

ΧΡΙΣΤΙΝΑ-ΑΝΝΑ ΜΗΤΣΟΠΟΥΛΟΥ, Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ ΦΙΛΙΠΠΟΠΟΥΛΟΣ, Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΤΑΓΜΑΤΑΡΧΗΣ, Διευθυντής Ερευνών ΕΙΕ

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΧΡΙΣΤΙΝΑ-ΑΝΝΑ ΜΗΤΣΟΠΟΥΛΟΥ, Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ ΦΙΛΙΠΠΟΠΟΥΛΟΣ, Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΤΑΓΜΑΤΑΡΧΗΣ, Διευθυντής Ερευνών ΕΙΕ

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΜΕΘΕΝΙΤΗΣ, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ ΚΥΡΙΤΣΗΣ, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΠΑΤΡΙΝΑ ΠΑΡΑΣΚΕΥΟΠΟΥΛΟΥ, Επίκουρη Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

ΣΤΕΡΓΙΟΣ ΠΙΣΠΑΣ, Διευθυντής Ερευνών ΕΙΕ

Περίληψη

Η παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματεύεται την παρασκευή υβριδικών υλικών τα οποία έχουν ως βάση χαλκογενίδια μετάλλων ή/και γραφένιο και παρουσιάζουν φωτοφυσικές και ηλεκτροκαταλυτικές ιδιότητες, με στόχο την ανάπτυξη της λειτουργικότητάς τους σε εφαρμογές μετατροπής ενέργειας.

Το πρώτο μέρος της Διδακτορικής Διατριβής περιλαμβάνει υβριδικά υλικά τα οποία βασίστηκαν σε διχαλκογενίδια μετάλλων μετάπτωσης τα οποία παρασκευάστηκαν με τεχνικές από «κάτω προς τα πάνω». Στο πλαίσιο αυτό, πραγματοποιήθηκε η ταυτόχρονη παρασκευή και τροποποίηση του MoS_2 με πολυμεθακρυλικό οξύ με ακτινοβολήση με μικροκύματα. Επιπλέον, αναπτύχθηκαν συστήματα δότη-δέκτη ηλεκτρονίων MoS_2 με κβαντικές τελείες άνθρακα τα οποία εξετάστηκαν ως ηλεκτροκαταλύτες για την παραγωγή υδρογόνου. Επιπρόσθετα, αναπτύχθηκαν και μελετήθηκαν νανοδομές MoS_2 σε σκληρή και αναλίσκόμενη βάση οξειδίου του γραφενίου (GO) και CaCO_3 , αντίστοιχα, ενώ εξετάστηκε η δραστηρότητά τους για την ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου. Ακόμη, το GO ντοπαρίστηκε με άτομα θείου προκειμένου να χρησιμοποιηθεί ως υπόστρωμα για την *in situ* ανάπτυξη νανοδομών MoS_2 και WS_2 ώστε να χρησιμοποιηθούν ως ηλεκτροκαταλύτες για την παραγωγή υδρογόνου.

Στο δεύτερο μέρος της Διδακτορικής Διατριβής αναλύονται υβριδικά υλικά τα οποία έχουν προκύψει χρησιμοποιώντας διχαλκογενίδια μετάλλων μετάπτωσης τα οποία παρασκευάστηκαν με τεχνικές από «πάνω προς τα κάτω». Σε αυτό το πλαίσιο, πραγματοποιήθηκε η αποφλοίωση MoS_2 από το υλικό βάσης και η περαιτέρω τροποποίησή του με λιποϊκό οξύ για την *in situ* ανάπτυξη και ακινητοποίηση νανοσωματιδίων θειούχου καδμίου για την κατασκευή φωτοηλεκτροχημικών κελιών. Τέλος, παρασκευάστηκε υλικό τύπου πυρήνα/κελύφους αποτελούμενο από νανοσωματίδια πολυ(3-εξυλοθειοφαινίου) και κβαντικές τελείες τελλουριούχου καδμίου δότη δέκτη ηλεκτρονίων για την κατασκευή φωτοηλεκτροχημικών κελιών.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Υβριδικά υλικά

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: γραφένιο, διχαλκογενίδια μετάλλων μετάπτωσης, υβριδικά υλικά, μεταφορά ηλεκτρονίων

Abstract

This current thesis deals with the preparation and characterization of hybrid materials based on graphene and/or metal chalcogenides that possess interesting photophysical and electrochemical properties aiming to energy conversion schemes.

The first part of the thesis involves the preparation and study of hybrid materials that are based on transition metal chalcogenides prepared by employing bottom-up approaches. In this frame, MoS₂ nanostructures were prepared and functionalized at the same time with poly(methacrylic acid) by using microwave irradiation. Moreover, donor-acceptor hybrids were prepared between MoS₂ and carbon nanodots and were studied as electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. Furthermore, MoS₂ nanostructures were developed and studied by employing either a sacrificial soft template (CaCO₃) or a non-sacrificial hard template (graphene oxide-GO) while their electrocatalytic performance towards hydrogen evolution was tested. Moreover, GO was doped with sulfur and was used as template for the in situ growth of MoS₂ and WS₂ nanostructures that were used as catalysts for electrocatalytic hydrogen production.

At the second part of this thesis we developed hybrid materials based on transition metal chalcogenides that were prepared by employing top-down approaches. In this frame, MoS₂ nanosheets were prepared through exfoliation of the bulk and they were further functionalized with lipoic acid for the in situ growth and stabilization of cadmium sulfide nanoparticles for the preparation of photoelectrochemical cells. Finally, a donor acceptor core/shell material was prepared consisting of poly(3-hexylthiophene) nanoparticles and semiconducting quantum dots for the preparation of photoelectrochemical cells.

SUBJECT AREA: Hybrid materials

KEYWORDS: graphene, transition metal dichalcogenides, hybrids, electron transfer

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Για τη διεκπεραίωση της παρούσας διατριβής, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Διευθυντή Ερευνών του Ινστιτούτου Θεωρητικής Φυσικής και Χημείας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών Δρ. Ν. Ταγματάρχη για τη συνεργασία, την καθοδήγηση και την πολύτιμη συμβολή του στην ολοκλήρωση αυτής της Διδακτορικής Διατριβής.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την υπόλοιπη επιστημονική επιτροπή, τον επιβλέποντα επίκουρο καθηγητή Δρ. Α. Φιλιππόπουλο του τμήματος Χημείας του ΕΚΠΑ καθώς και την καθηγήτρια του τμήματος Χημείας του ΕΚΠΑ Χ. Μητσοπούλου για τη βοήθεια και τη συνεργασία.

Ευχαριστώ όλους όσους βοήθησαν στην ολοκλήρωση αυτής της διατριβής και ιδιαίτερα τους Δρ. Α. Στεργίου, Dr. R. Canton-Vitoria, Μ. Κοκλιώτη, Δ. Περιβολιώτη, Δρ. Θ. Σκαλτσά, Δρ. Χ. Στάγκελ, Δρ. Γ. Ανυφαντή, Θ. Σεντούκα, και Δρ. Σ. Πίσπα για την πολύτιμη βοήθειά τους και συνεργασία.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω το Ινστιτούτο Θεωρητικής Φυσικής και Χημείας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών για την φιλοξενία και την παραχώρηση των εγκαταστάσεων του για την εκπόνηση της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής.

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή διεξήχθη στα πλαίσια του ευρωπαϊκού προγράμματος εκπαίδευσης «Enabling Excellence» το οποίο χρηματοδοτήθηκε από το ευρωπαϊκό πρόγραμμα Union's Horizon 2020 Έρευνα και Καινοτομία. Ως εκ τούτου θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συμμετείχαν στο πρόγραμμα αυτό για τη συνεργασία, το ευχάριστο κλίμα και τη συνεισφορά τους στην παρούσα διατριβή.

Ευχαριστώ τους εξωτερικούς συνεργάτες Dr. Raul Arenal (Laboratorio di Microscopias Avanzadas, Instituto de Nanociencia de Aragon, Universidad de Zaragoza), Δρ. Δ. Τάση (Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων), Dr. H. Shinohara (Nagoya University), Dr. W. Maser (Instituto de Carboquimica) και J. Hernandez-Ferrer (Instituto de Carboquimica) για τη συμβολή τους στον χαρακτηρισμό των υλικών που παρασκευάστηκαν στα πλαίσια αυτής της διατριβής.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους φίλους και την οικογένειά μου που με στηρίξαν στο διάστημα αυτό.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟ ΓΡΑΦΕΝΙΟ ΚΑΙ ΣΤΑ ΧΑΛΚΟΓΕΝΙΔΙΑ ΜΕΤΑΛΛΩΝ	20
1.1 Νανοδομές άνθρακα.....	20
1.2 Γραφένιο.....	21
1.2.1 Μέθοδοι παρασκευής του γραφενίου	23
1.2.2 Εφαρμογές του γραφενίου	26
1.2.3 Οξείδιο του γραφενίου.....	26
1.2.4 Κβαντικές τελείες άνθρακα (Carbon quantum dots-CDs)	27
1.2.5 Τροποποίηση του γραφενίου και των παραγώγων του.....	29
1.3 Ακίνητοποίηση νανοσωματιδίων στο γραφένιο	32
1.4 Εισαγωγή προσμίξεων στο γραφένιο (doping)	35
1.5 Διχαλκογενίδια μετάλλων μετάπτωσης.....	36
1.5.1 Ιδιότητες των TMDs.....	40
1.5.2 Διθειούχο μολυβδαίνιο (MoS_2)	40
1.5.3 Ιδιότητες και εφαρμογές του MoS_2	41
1.5.4 Τρόποι παρασκευής διχαλκογενιδίων μετάλλων μετάπτωσης	42
1.5.5 Τροποποίηση των TMDs	47
1.6 Υβριδικά υλικά με βάση τα TMDs και εφαρμογές ενέργειας	51
1.7 Τεχνικές χαρακτηρισμού.....	57
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ	62
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΒΑΣΙΣΜΕΝΑ ΣΕ ΔΙΧΑΛΚΟΓΕΝΙΔΙΑ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ ΜΕΣΩ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗΣ «ΑΠΟ ΚΑΤΩ ΠΡΟΣ ΤΑ ΠΑΝΩ»	68
3.1 Εισαγωγή	68
3.2 Υβριδικά υλικά πολύ(μεθακρυλικού οξέος)-διθειούχου μολυβδαινίου: σύνθεση και χαρακτηρισμός.....	72
3.2.1 Πειραματική διαδικασία	72
3.2.2 Αποτελέσματα και συζήτηση	73

3.2.3 Συμπεράσματα.....	79
3.3 Υβριδικά υλικά κβαντικών τελειών άνθρακα-διθειούχου μολυβδαινίου: σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη για ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου.....	80
3.3.1 Πειραματικές διαδικασίες.....	80
3.3.2 Αποτελέσματα και συζήτηση.....	81
3.3.3 Συμπεράσματα.....	88
3.4 Υβριδικά υλικά διθειούχου μολυβδαινίου/ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου: σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη για ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου.....	88
3.4.1 Πειραματικές διαδικασίες.....	88
3.4.2 Αποτελέσματα και συζήτηση.....	89
3.4.3 Συμπεράσματα	105
3.5 Υβριδικά υλικά γραφενίου ντοπαρισμένου με θείο/ διχαλκογενιδίων μετάλλων μετάπτωσης: σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη για ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου.....	106
3.5.1 Πειραματικές διαδικασίες.....	106
3.5.2 Αποτελέσματα και συζήτηση.....	107
3.5.3 Συμπεράσματα.....	122
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΒΑΣΙΣΜΕΝΑ ΣΕ ΔΙΧΑΛΚΟΓΕΝΙΔΙΑ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ ΜΕΣΩ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗΣ «ΑΠΟ ΠΑΝΩ ΠΡΟΣ ΤΑ ΚΑΤΩ»	124
4.1 Υβριδικά υλικά διθειούχου μολυβδαινίου/θειούχου καδμίου: σύνθεση, χαρακτηρισμός και φωτοηλεκτροχημική μελέτη	124
4.1.1 Εισαγωγή.....	124
4.1.2 Πειραματική διαδικασία	126
4.1.3 Αποτελέσματα και συζήτηση.....	127
4.1.4 Συμπεράσματα.....	135

4.2 Υβριδικά υλικά νανοσωματιδίων πολυ(3-εξυλοθειοφαινίου και κβαντικών τελειών τελλουριούχου καδμίου, τύπου πυρήνα/κελύφους: σύνθεση, χαρακτηρισμός και φωτοηλεκτροχημική μελέτη	136
4.2.1 Εισαγωγή.....	136
4.2.2 Πειραματικές διαδικασίες.....	138
4.2.3 Αποτελέσματα και συζήτηση	138
4.2.4 Συμπεράσματα.....	152
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	153
ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ	155
ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ	157
ΑΝΑΦΟΡΕΣ	159

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Γραφένιο, οξειδίο του γραφενίου και ανηγμένο οξειδίο του γραφενίου	27
Σχήμα 2: Σχηματική αναπαράσταση της ταυτόχρονης αναγωγής και τροποποίησης με άρυλο-διαζωνιακά άλατα του τροποποιημένου GO	29
Σχήμα 3: Σχηματική αναπαράσταση της 1,3-διπολικής κυκλοπροσθήκης αζωμεθινικών υλιδίων στο γραφένιο.....	30
Σχήμα 4: Σχηματική αναπαράσταση υλικού βασισμένου σε χημικά τροποποιημένο GO με μονάδες πορφυρίνης.....	31
Σχήμα 5: Σχηματική αναπαράσταση του CdS•PI- <i>b</i> -PAA/graphene υβριδικού υλικού... ..	34
Σχήμα 6: Σχηματική αναπαράσταση της λειτουργίας του CdS/graphene/TiO ₂ ως προς την φωτοκαταλυτική οξειδωση των αλκοολών στις αντίστοιχες αλδεΐδες	35
Σχήμα 7: Σχηματική αναπαράσταση της υγρής αποφλοίωσης των TMDs	44
Σχήμα 8: Σχηματική αναπαράσταση παρασκευής νανοδομών MoS ₂ στο rGO με την χρήση ακτινοβολίας μικροκυμάτων.....	47
Σχήμα 9: Τροποποίηση του 2H-MoS ₂ με θειόλες	48
Σχήμα 10: Τροποποίηση των 1T-MoS ₂ και 1T-MoSe ₂ με την χρήση αρυλοαλογονιδίων	49
Σχήμα 11: Σχηματική αναπαράσταση της τροποποίησης του 1T-MoS ₂ με άρυλο διαζωνιακά άλατα	49
Σχήμα 12: Σχηματική αναπαράσταση της αποφλοίωσης του 2H-MoS ₂ σε υγρή φάση και της μετέπειτα τροποποίησής του με κατιόντα σύμπλοκων ενώσεων.....	50
Σχήμα 13: Σχηματική αναπαράσταση της τροποποίησης του 2H-MoS ₂ με παράγωγα 1,2-διθειολανίων	50
Σχήμα 14: Σχηματική αναπαράσταση παρασκευής νανοδομών MoS ₂ με την χρήση ακτινοβολίας μικροκυμάτων (A) σε γραφένιο και (B) χωρίς γραφένιο.....	55
Σχήμα 15: Σχηματική αναπαράσταση της παρασκευής του υβριδικού υλικού PMAA-MoS ₂	63
Σχήμα 16: Σχηματική αναπαράσταση του CDs/MoS ₂	64
Σχήμα 17: Σχηματική αναπαράσταση της παρασκευής του MoS ₂ /rGO	65
Σχήμα 18: Σχηματική αναπαράσταση της παρασκευής των SG/MoS ₂ και SG/WS ₂ νανοδομών	66
Σχήμα 19: Σχηματική αναπαράσταση του MoS ₂ /CdS.....	67
Σχήμα 20: Σχηματική αναπαράσταση του CdTe _{QDs} /P3HT _{NPs}	67
Σχήμα 21: Σχηματική αναπαράσταση της παρασκευής του MoS ₂ και της ταυτόχρονης τροποποίησής του με το PMAA μέσω της ακτινοβολίας μικροκυμάτων	73
Σχήμα 22: Σχηματική αναπαράσταση της παρασκευής του υβριδικού υλικού CDs/MoS ₂	81
Σχήμα 23: Σχηματική αναπαράσταση της παρασκευής των δομών MoS ₂ /rGO με την ακτινοβολία μικροκυμάτων	90

Σχήμα 24: Σχηματική αναπαράσταση του ντοπαρισμένου με θείου γραφενίου (SG) με το αντιδραστήριο Lawesson's και της μετέπειτα παρασκευής των ετεροδομών SG/MoS ₂ και SG/WS ₂ με ακτινοβολία μικροκυμάτων	107
Σχήμα 25: Σχηματική αναπαράσταση των τροποποιημένων φύλλων MoS ₂ με λιποϊκό οξύ και της επακόλουθης παρασκευής του υβριδικού υλικού MoS ₂ /CdS	127
Σχήμα 26: Σχηματική αναπαράσταση του CdTe _{QDs} /P3HT _{NPs} με τη μέθοδο της επανακαθίξεσης	139
Σχήμα 27: Ενεργειακό διάγραμμα για τα (α) CdTe _{QDs} και P3HT _{NPs} όπως υπολογίστηκαν από τις καμπύλες CV, και για το (β) CdTe _{QDs} /P3HT _{NPs} στη διεπαφή πυρήνα-κελύφους όπου σχηματίζεται επαφή τύπου p-n.....	151

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Βασικές νανοδομές άνθρακα	21
Εικόνα 2: Γραφένιο: το κύριο δομικό υλικό όλων των γνωστών γραφιτικών δομών για φουλερένια (0D), νανοσωλήνες άνθρακα (1D) και γραφίτη (3D)	22
Εικόνα 3: Δομή του γραφενίου.....	22
Εικόνα 4: (α) Τα μέταλλα μετάπτωσης και τα χαλκογόνα τονίζονται στον περιοδικό πίνακα. Εγκάρσια οπτική ενός μονού φύλλου TMD με (b) τριγωνική και (c) οκταεδρική γεωμετρία. Με μωβ απεικονίζονται τα άτομα των μετάλλων, ενώ με κίτρινο τα χαλκογόνα. Τα AbA και AbC αντιπροσωπεύουν την ακολουθία στοίβαξης, ενώ με κεφαλαία συμβολίζονται τα μέταλλα και με μικρά τα χαλκογόνα.....	37
Εικόνα 5: Χημική εναπόθεση ατμών για την παρασκευή MoS ₂ . (a) Σχηματική αναπαράσταση εναπόθεσης στρώματος MoS ₂ με θερμόλυση σε δυο βήματα σε υποστρώματα πυριτίου και ζαφειριού. (b) Επιταξιακή ανάπτυξη νανοφύλλων MoS ₂ σε υποστρώματα γραφενίου/πυριτίου	46
Εικόνα 6: Εφαρμογές των TMDs	52
Εικόνα 8: (α) Φάσματα ATR-IR για τα PMAA (μαύρο) και PMAA-MoS ₂ (κόκκινο). (β) Φάσμα Raman για το PMAAMoS ₂ , λ _{exc} = 633 nm και (γ) Θερμοσταθμική ανάλυση για το PMAA-MoS ₂ (κόκκινο) και PMAA (μαύρο).....	76
Εικόνα 9: Εικόνα TEM και εικόνα υψηλής ανάλυσης TEM (ένθετη) και (β) φάσμα EDX του PMAA-MoS ₂ . Η κορυφή με * αποδίδεται σε Cu που οφείλεται στο δειγματοφορέα που χρησιμοποιήθηκε	77
Εικόνα 10: Ανάλυση CONTIN της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης των μετρήσεων DLS για το PMAA-MoS ₂ σε (α) μεθανόλη (κόκκινο), DMF (μαύρο), 1,4-διοξάνη (μπλε), και (β) σε νερό με pH 3 (κόκκινο), 7 (μαύρο) και 10 (μπλε)	78
Εικόνα 11: Ανάλυση CONTIN της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης των μετρήσεων DLS για το MoS ₂ (μαύρο) και του PMAA-MoS ₂ (κόκκινο) σε (α) μεθανόλη και (β) DMF	79
Εικόνα 12: Φάσματα (α) ATR-IR για τα MoS ₂ (μαύρο) και CDs (κόκκινο) και CDs/MoS ₂ (μπλε), (β) Raman για το CDs/MoS ₂ (μπλε), λ _{exc} 633 nm και (γ) Θερμοσταθμική ανάλυση για τα MoS ₂ (μαύρο), CDs (κόκκινο) και CDs/MoS ₂ (μπλε).....	83
Εικόνα 13: (α, β) Εικόνες ευρυγώνιου δακτυλιοειδούς ανιχνευτή σκοτεινού πεδίου (HAADF)-TEM για το CDs/MoS ₂ , χαμηλής και υψηλής μεγέθυνσης αντίστοιχα. (γ) Συσσωμάτωμα CDs/MoS ₂ όπου τονίζεται η περιοχή όπου πραγματοποιήθηκε φασματοσκοπία EELS spectrum-image (SPIM), (ε) χημική χαρτογράφηση (αριστερά Mo-M4-5, και δεξιά C-K,) που προήλθε από τη φασματοσκοπία SPIM της εικόνας (γ), και (δ) φασματοσκοπία EEL για τις περιοχές (i), (ii) και (iii) της εικόνας (ε), όπου κάθε φάσμα έχει προκύψει από την πρόσθεση 16 φασμάτων EEL	84
Εικόνα 14: Φάσματα (α) απορρόφησης του MoS ₂ (μαύρο), CDs (κόκκινο) και CDs/MoS ₂ (μπλε) και (β) εκπομπής φθορισμού των CDs (κόκκινο) και CDs/MoS ₂ (μπλε), λ _{exc} = 360. Τα φάσματα μετρήθηκαν σε DMF	85
Εικόνα 15: Καμπύλες του χρόνου αποδιέγερσης για τις CDs (μαύρο) και το υβριδικό υλικό CDs/MoS ₂ (μπλε), λ _{exc} = 376 nm.....	86
Εικόνα 16: (α) Γραμμικά βολταμογραφήματα σάρωσης (LSV) για την HER και (β) κλίση Tafel για τα MoS ₂ (μαύρο), CDs (κόκκινο), CDs/MoS ₂ (μπλε) και Pt/C (πράσινο). Οι μετρήσεις έγιναν υπό ροή αζώτου, σε υδατικό ηλεκτρολύτη 0,5 M H ₂ SO ₄ , με ταχύτητα περιστροφής 1.600 rpm και ρυθμό σάρωσης 5 mV/s	87

Εικόνα 17: Φάσματα XRD για το υβριδικό υλικό MoS ₂ /rGO 1 (κόκκινο) και για το sa-MoS ₂ , (μαύρο)	91
Εικόνα 18: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis των υβριδικών υλικών MoS ₂ /rGO 1 (κόκκινο), 2 (πράσινο), 3 (μπλε), 4 (γαλάζιο), 5 (ροζ), 6 (μωβ) και MoS ₂ (μαύρο). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε διαλύτη DMF	92
Εικόνα 19: Θερμογραφήματα για τα υλικά: (ATTM) ₂₅ /(CaCO ₃) ₅₀ /DMF ₃ (μαύρο), (ATTM) ₂₅ /(CaCO ₃) ₇₅ /DMF ₃ (κόκκινο), (ATTM) ₂₅ /(CaCO ₃) ₁₀₀ /DMF ₃ (πράσινο), (ATTM) ₂₅ /(CaCO ₃) ₅₀ /DMF ₆ (μπλε), (ATTM) ₂₅ /(CaCO ₃) ₇₅ /DMF ₆ (γαλάζιο) και (ATTM) ₂₅ /(CaCO ₃) ₁₀₀ /DMF ₆ (ροζ)	93
Εικόνα 20: Θερμογραφήματα για το υβριδικό υλικό 1 MoS ₂ /rGO, (κόκκινο), untemplated MoS ₂ (μαύρο) και GO (γκρι), υπό ατμόσφαιρα αζώτου	94
Εικόνα 21: Θερμογραφήματα για τα υβριδικά υλικά MoS ₂ /rGO 2 (πράσινο), 3 (μπλε), 4 (γαλάζιο), 5 (ροζ) και 6 (μωβ)	95
Εικόνα 22: Φάσματα διαπερατότητας ATR-IR για το GO (γκρι) και το MoS ₂ /rGO υβριδικό υλικό 1 (κόκκινο)	96
Εικόνα 23: Φάσματα Raman για τα (ATTM) ₂₅ /(CaCO ₃) ₅₀ /DMF ₃ (μαύρο), (ATTM) ₂₅ /(CaCO ₃) ₇₅ /DMF ₃ (κόκκινο), (ATTM) ₂₅ /(CaCO ₃) ₁₀₀ /DMF ₃ (πράσινο), (ATTM) ₂₅ /(CaCO ₃) ₅₀ /DMF ₆ (μπλε), (ATTM) ₂₅ /(CaCO ₃) ₇₅ /DMF ₆ (γαλάζιο) και (ATTM) ₂₅ /(CaCO ₃) ₁₀₀ /DMF ₆ (ροζ), λ _{exc} = 633 nm.....	97
Εικόνα 24: Φάσματα Raman για το MoS ₂ /rGO υβριδικό υλικό 1 (κόκκινο), untemplated MoS ₂ (μαύρο) και GO (γκρι), λ _{exc} = 633 nm.....	98
Εικόνα 25: Φάσματα Raman για τα MoS ₂ /rGO υβριδικά υλικά 2 (πράσινο), 3 (μπλε), 4 (γαλάζιο), 5 (ροζ) and 6 (μωβ), λ _{exc} = 633 nm	99
Εικόνα 26: (α) Εικόνες SEM του υλικού MoS ₂ /rGO 1. (β, γ) Εικόνες TEM των υλικών 1 και 5, αντίστοιχα. (δ, ε) Εικόνες SEM του sa-MoS ₂ στις οποίες απεικονίζονται μικρά συσσωματώματα νανοσωματιδίων και νανοράβδοι, αντίστοιχα. (ζ) Εικόνες TEM των νανοράβδων sa-MoS ₂	100
Εικόνα 27: Εικόνες TEM των νανοράβδων sa-MoS ₂	100
Εικόνα 28: (α) Καμπύλες πόλωσης LSV. (β, γ) Γραφήματα των τιμών δυναμικού εκκίνησης και υπέρτασης που αντιστοιχούν σε πυκνότητα ρεύματος -10 mA/cm ² , αντίστοιχα. (δ, ε) Κλίση Tafel και γραφήματα των αντίστοιχων τιμών. Κωδικοί χρωμάτων: MoS ₂ /rGO 1 (κόκκινο), untemplated MoS ₂ (μαύρο), sa-MoS ₂ (πορτοκαλί), GO (γκρι), και Pt/C (καφέ)	101
Εικόνα 29: (α) Καμπύλες πόλωσης LSV. (β, γ) Γραφήματα των τιμών δυναμικού εκκίνησης και υπέρτασης που αντιστοιχούν σε πυκνότητα ρεύματος -10 mA/cm ² , αντίστοιχα. (δ) Κλίση Tafel και (ε) γραφήματα των τιμών. Κωδικοί χρωμάτων: 2 (πράσινο), 3 (μπλε), 4 (γαλάζιο), 5 (ροζ), 6 (μωβ) και Pt/C (καφέ)	102
Εικόνα 30: Καμπύλες κυκλικής βολταμετρίας για το (α) υβριδικό υλικό 1, (β) 2, (γ) 3, (δ) 4, (ε) 5, (ζ) 6, (η) GO, (θ) untemplated MoS ₂ και (ι) sa-MoS ₂ , που μετρήθηκαν υπό ροή αζώτου σε κορεσμένο υδατικό ηλεκτρολύτη 0,5 M H ₂ SO ₄ , με ταχύτητα περιστροφής 1.600 rpm και ρυθμό σάρωσης από 50 μέχρι 500 mV/s. Ένθετη εικόνα: γραφήματα του εξαρτώμενου ρυθμού σάρωσης με την πυκνότητα ρεύματος των αντίστοιχων υλικών	103
Εικόνα 31: Καμπύλες πόλωσης LSV για την HER για τα υλικά (a) 1 (κόκκινο), GO (γκρι), untemplated MoS ₂ (μαύρο), sa-MoS ₂ (πορτοκαλί), Pt/C (καφέ) και (b) 2 (πράσινο), 3 (μπλε), 4 (γαλάζιο), 5 (ροζ), 6 (μωβ), και Pt/C (καφέ), πριν (συνεχόμενες γραμμές) και	

μετά από 1.000 κύκλους (διακεκομμένες γραμμές). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν υπό ροή αζώτου σε κορεσμένο υδατικό ηλεκτρολύτη 0,5 M H ₂ SO ₄ , με ταχύτητα περιστροφής 1.600 rpm και ρυθμό σάρωσης 5 mV/s	104
Εικόνα 32: (α) Φάσματα ATR-IR για το SG (κόκκινο) και το οξειδίο του γραφενίου (μαύρο). (β) Φάσματα Raman ($\lambda_{exc} = 514$ nm), για το SG (κόκκινο) και το οξειδίο του γραφενίου (μαύρο). (c) Θερμογραφήματα για το SG (κόκκινο) και το οξειδίο του γραφενίου (μαύρο) υπό ροή αζώτου	109
Εικόνα 33: Φάσματα Raman ($\lambda_{exc} = 514$ nm) για τα υβριδικά υλικά (α) SG/MoS ₂ (3:1) και (β) SG/WS ₂ (3:1)	111
Εικόνα 34: Γραφήματα TGA για (α) SG/MoS ₂ (3:1) (κόκκινο), SG/MoS ₂ (1:1) (πράσινο), και MoS ₂ (μαύρο), και (β) SG/WS ₂ (3:1) (μωβ), SG/WS ₂ (1:1) (γαλάζιο), και WS ₂ (γκρι), υπό ατμόσφαιρα αζώτου	112
Εικόνα 35: (α) Εικόνες HR-TEM του (α) MoS ₂ που έχει τοποθετηθεί σε άμορφο υπόστρωμα άνθρακα, (β) SG/MoS ₂ (1:1), (γ) SG/MoS ₂ (3:1). Εικόνες HR-TEM του (δ) WS ₂ σε άμορφο υπόστρωμα άνθρακα, (ε) SG/WS ₂ (1:1), και (ζ) SG/WS ₂ (3:1). Κλίμακα: (α) 2 nm, (β) 10 nm, (γ) 5 nm, (δ) 5 nm, (ε) 100 nm και (ζ) 100 nm	113
Εικόνα 36: (α) Φάσμα EEL του υλικού που απεικονίζεται στην Εικόνα 34γ, όπου φαίνονται οι κορυφές C-K, S-L _{2,3} και Mo-M _{4,5} . (β ₁ , β ₂) Φάσματα EEL του υλικού της Εικόνας 34δ, όπου φαίνονται οι κορυφές C-K, S-L _{2,3} και W-O _{2,3}	113
Εικόνα 37: Αντιπροσωπευτική εικόνα SEM του SG	114
Εικόνα 38: . Εικόνες SEM για (α) MoS ₂ , (β) SG/MoS ₂ (1:1), και (γ) SG/MoS ₂ (3:1). EDX για τα (δ) MoS ₂ , (ε) SG/MoS ₂ (1:1), και (ζ) SG/MoS ₂ (3:1). Η παρουσία του Si στα φάσματα EDX οφείλεται στο δειγματοφορέα που χρησιμοποιήθηκε	114
Εικόνα 39: . Εικόνες SEM για τα (α) WS ₂ , (β) SG/WS ₂ (1:1), και (γ) SG/WS ₂ (3:1). EDX για τα (δ) WS ₂ , (ε) SG/WS ₂ (1:1), και (ζ) SG/WS ₂ (3:1). Η παρουσία του Si στα φάσματα EDX οφείλεται στο δειγματοφορέα που χρησιμοποιήθηκε	115
Εικόνα 40: Γραμμικά βολταμογραφήματα σάρωσης (LSV) για την HER για τα (α) SG/MoS ₂ (3:1) (κόκκινο), SG/MoS ₂ (1:1) (πράσινο), MoS ₂ (μαύρο), SG (ροζ) και Pt/C (μπλε), και (β) SG/WS ₂ (3:1) (μωβ), SG/WS ₂ (1:1) (γαλάζιο), WS ₂ (γκρι), SG (ροζ) και Pt/C (μπλε). Οι μετρήσεις έγιναν υπό ροή αζώτου, σε υδατικό ηλεκτρολύτη 0,5 M H ₂ SO ₄ , με ταχύτητα περιστροφής 1.600 rpm και ταχύτητα σάρωσης 5 mV/s. (γ) Γράφημα των τιμών του δυναμικού εκκίνησης για όλα τα υλικά. (δ) Γράφημα για τις τιμές δυναμικού στην πυκνότητα ρεύματος -10 mA/cm ² για όλα τα υλικά	117
Εικόνα 41: Κλίση Tafel για τα (α) SG/MoS ₂ (3:1) (κόκκινο), SG/MoS ₂ (1:1) (πράσινο), MoS ₂ (μαύρο), SG (ροζ) και Pt/C (μπλε), και (β) SG/WS ₂ (3:1) (μωβ), SG/WS ₂ (1:1) (γαλάζιο), WS ₂ (γκρι), SG (ροζ) και Pt/C (μπλε), δείχνοντας υπέρταση εναντίον πυκνότητα ρεύματος. (γ) Τιμές της κλίσης Tafel για όλα τα υλικά	119
Εικόνα 42: Καμπύλες κυκλικής βολταμετρίας (α) MoS ₂ , (β) SG/MoS ₂ (1:1), (γ) SG/MoS ₂ (3:1), (δ) WS ₂ , (ε) SG/WS ₂ (1:1), (ζ) SG/WS ₂ (3:1) και (η) SG. Οι μετρήσεις έγιναν σε ατμόσφαιρα αζώτου σε υδατικό ηλεκτρολύτη 0,5 M H ₂ SO ₄ , με ταχύτητα περιστροφής 1.600 rpm και ρυθμό σάρωσης 50 έως 500 mV/s. Ένθετες εικόνες: εξάρτηση του ρυθμού σάρωσης με την πυκνότητα ρεύματος για τα αντίστοιχα υλικά	120
Εικόνα 43: . Καμπύλες LSV για την HER των υλικών (α) SG/MoS ₂ (3:1) (κόκκινο), SG/MoS ₂ (1:1) (πράσινο), MoS ₂ (μαύρο), SG/WS ₂ (3:1) (μωβ), SG/WS ₂ (1:1) (γαλάζιο), WS ₂ (γκρι), SG (ροζ) και Pt/C (μπλε) (ενιαίες γραμμές) πριν και μετά από 1.000 κύκλους (διακεκομμένες γραμμές). Οι καμπύλες LSV σε ατμόσφαιρα αζώτου σε	

υδατικό ηλεκτρολύτη 0,5 M H ₂ SO ₄ , με ταχύτητα περιστροφής 1.600 rpm και ρυθμό σάρωσης 5 mV/s	121
Εικόνα 44: (α, γ) Εικόνες TEM και (β, δ) φάσματα EDX για τα MoS ₂ /CdS και CdS, αντίστοιχα. Οι αστερίσκοι δηλώνουν την ύπαρξη του Cu εξαιτίας του δειγματοφορέα που χρησιμοποιήθηκε	128
Εικόνα 45: Φάσματα (α) ATR-IR, (β) Raman, και (γ) θερμογραφήματα TGA για τα MoS ₂ (μαύρο), <i>f</i> -MoS ₂ (κόκκινο) και MoS ₂ /CdS (μπλε)	129
Εικόνα 46: (α) Φάσματα απορρόφησης για τα CdS (μαύρο), <i>f</i> -MoS ₂ (κόκκινο) και MoS ₂ /CdS (μπλε) σε DMF. Ένθετη εικόνα: μεγέθυνση της περιοχής απορρόφησης των φασμάτων <i>f</i> -MoS ₂ (κόκκινο) και MoS ₂ /CdS (μπλε). (β) Φάσματα εκπομπής φθορισμού ($\lambda_{exc} = 420$ nm) για τα CdS (μαύρο) και MoS ₂ /CdS (μπλε) σε DMF	131
Εικόνα 47: Φάσματα απορρόφησης των ηλεκτροδίων FTO/CdS (μαύρο), FTO/ <i>f</i> -MoS ₂ (κόκκινο) και FTO/MoS ₂ /CdS (μπλε)	132
Εικόνα 48: Γραφήματα κυκλικής βολταμετρίας (α) απουσία φωτός και με (β) ακτινοβολία φωτός για τα FTO/CdS (μαύρο), FTO/ <i>f</i> -MoS ₂ (κόκκινο) και FTO/MoS ₂ /CdS (μπλε).....	134
Εικόνα 49: (α, β) Φωτορεύματα στα τιμές δυναμικού -0,5 V και +0,8 V, αντίστοιχα, και (γ) φωτοδυναμικά σε μηδενικό ρεύμα, για τα FTO/CdS (μαύρο), FTO/ <i>f</i> -MoS ₂ (κόκκινο) και FTO/MoS ₂ /CdS (μπλε).....	135
Εικόνα 50: (α, β) Εικόνες ευρυγώνιου δακτυλιοειδούς ανιχνευτή σκοτεινού πεδίου (HAADF)-TEM διαφορετικών νανοδομών για το CdTe _{QDs} /P3HT _{NPs} χαμηλής και υψηλής μεγέθυνσης, αντίστοιχα. (γ) HAADF-STEM μικρογραφία υψηλής ανάλυσης των CdTe _{QDs} στην επιφάνεια των P3HT _{NPs} . (δ) Φάσμα EDX για το CdTe _{QDs} /P3HT _{NPs} . Κλίμακα 50 nm.....	140
Εικόνα 51: Εικόνες HAADF-STEM (α) υψηλής και (γ) χαμηλής μεγέθυνσης των P3HT _{NPs} . (β) Εικόνες μικροσκοπίας φωτεινού πεδίου (BF)-STEM των P3HT _{NPs} που παρουσιάζονται στην εικόνα (γ). (δ) Σαρωτική ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης φωτεινού πεδίου (BF-STEM) για τις CdTe _{QDs} . (ε) Εικόνες υψηλής ανάλυσης HAADF-STEM για τις CdTe _{QDs} . (ζ) Φάσμα EDX το οποίο καταγράφηκε με ακτίνα σάρωσης 20 δευτερολέπτων στην περιοχή του κόκκινου τετραγώνου της εικόνας (ε).....	140
Εικόνα 52: Ανάλυση CONTIN της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης των μετρήσεων DLS για τα P3HT _{NPs} (μαύρο), CdTe _{QDs} (κόκκινο) και CdTe _{QDs} /P3HT _{NPs} (μπλε)	142
Εικόνα 53: (α) Φάσματα απορρόφησης για τα rrP3HT (γκρι), σε THF, και P3HT _{NPs} (μαύρο), CdTe _{QDs} (κόκκινο), και CdTe _{QDs} /P3HT _{NPs} (μπλε), σε H ₂ O. Ένθετη εικόνα: μεγέθυνση του φάσματος απορρόφησης των CdTe _{QDs} . (β) Φάσματα εκπομπής φθορισμού για τα P3HT _{NPs} (μαύρο), CdTe _{QDs} (κόκκινο), και CdTe _{QDs} /P3HT _{NPs} (μπλε) σε H ₂ O, με $\lambda_{exc} = 490$ nm.....	144
Εικόνα 54: Καμπύλες του χρόνου αποδιέγερσης για τα (α) CdTe _{QDs} /P3HT _{NPs} , (β) P3HT _{NPs} , (γ) CdTe _{QDs} και (δ) rrP3HT, $\lambda_{exc} = 482$ nm.....	146
Εικόνα 55: Γραφήματα κυκλικής βολταμετρίας για τα rrP3HT (γκρι), P3HT _{NPs} (μαύρο), CdTe _{QDs} (κόκκινο) και CdTe _{QDs} /P3HT _{NPs} (μπλε). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε ακετονιτρίλιο υπό συνεχή ροή αζώτου σε ηλεκτρολύτη 0,1 M Bu ₄ NPF ₆	148
Εικόνα 56: (α) Διαφορές στην πυκνότητα ρεύματος των μετρήσεων κυκλικής βολταμετρίας για τα υμενία των CdTe _{QDs} (μαύρο), P3HT _{NPs} (μπλε), και CdTe _{QDs} /P3HT _{NPs} (κόκκινο) απουσία φωτός και έπειτα από φωτοβόληση, (β)	

Φωτοπαραγόμενες αποκρίσεις για τα υμένια των CdTe_{QDs} (μαύρο), P3HT_{NPs} (μπλε), και CdTe_{QDs}/P3HT_{NPs} (κόκκινο) σε τάση πόλωσης 0,8 V με ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl
..... 150

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Ιδιότητες των TMDs	39
Πίνακας 2: Τιμές R_h για τα υλικά MoS_2 και PMAA- MoS_2 που προέκυψαν από τις μετρήσεις DLS	79
Πίνακας 3: Παράμετροι για την ηλεκτροχημική παραγωγή της HER.....	105
Πίνακας 4: Παράμετροι για την ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου	121
Πίνακας 5: Τιμές R_h όπως υπολογίστηκαν από τις μετρήσεις DLS και διάμετροι όπως παρατηρήθηκαν από την μικροσκοπία TEM για όλα τα υλικά.	143
Πίνακας 6: Αποτελέσματα των φωτοφυσικών και των ηλεκτροχημικών μετρήσεων για τα rrP3HT, P3HT _{NPs} , CdTe _{QDs} και CdTe _{QDs} /P3HT _{NPs}	148
Πίνακας 7: Πίνακας ορολογίας με τις αντιστοιχίσεις των ελληνικών και ξενόγλωσσων όρων.....	155

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Όλα τα πειράματα και ο χαρακτηρισμός των υλικών διεξήχθησαν στο Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών, εκτός από τις μετρήσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διαπερατότητας, περίθλασης ακτίνων-Χ και φωτοηλεκτροχημείας οι οποίες πραγματοποιήθηκαν από συνεργάτες του Δρ. Ταγματάρχη.

Ως εκ τούτου θα ήθελα να ευχαριστήσω τους Dr. Raul Arenal (Laboratorio di Microscopias Avanzadas, Instituto de Nanociencia de Aragon, Universidad de Zaragoza), Δρ. Δ. Τάση (Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων), Dr. H. Shinohara (Nagoya University), Dr. W. Maser (Instituto de Carboquimica) και J. Hernandez-Ferrer (Instituto de Carboquimica) για τη συμβολή τους στον χαρακτηρισμό των υλικών που παρασκευάστηκαν στα πλαίσια αυτής της διατριβής.

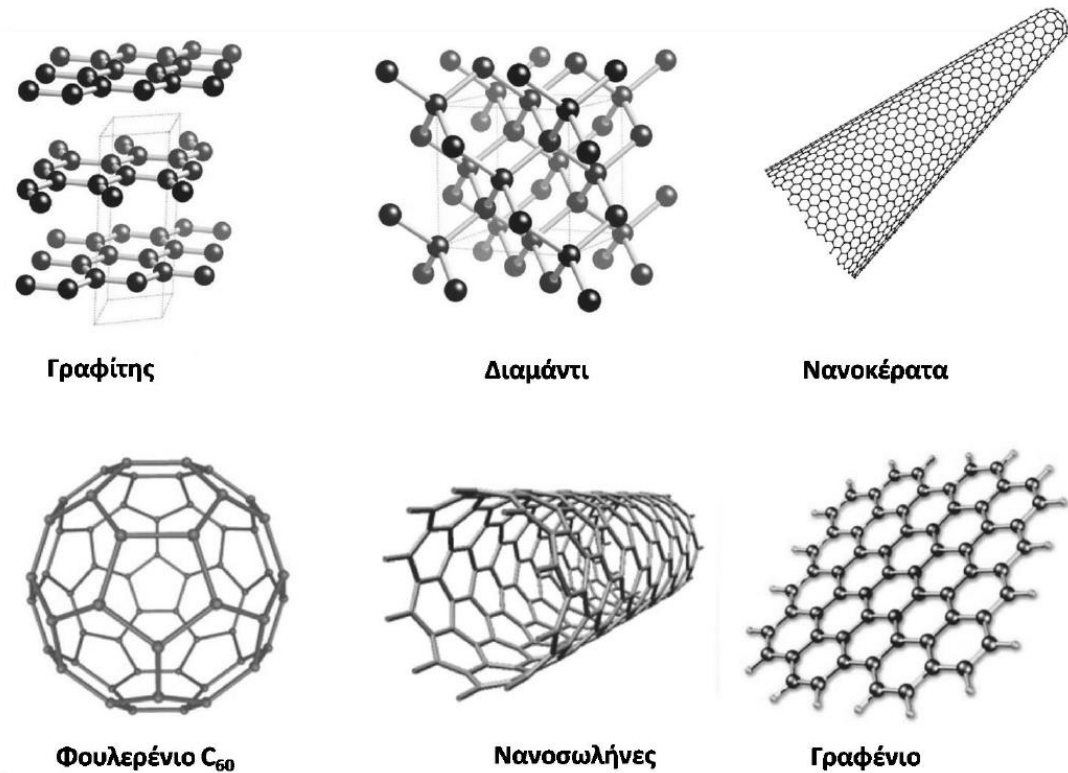
Η Διδακτορική Διατριβή διεξήχθη και χρηματοδοτήθηκε στα πλαίσια του Ευρωπαϊκού προγράμματος Union's Horizon 2020 Έρευνα και Καινοτομία με συμφωνία επιχορήγησης Marie Sklodowska-Curie αριθ. 642742.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟ ΓΡΑΦΕΝΙΟ ΚΑΙ ΣΤΑ ΧΑΛΚΟΓΕΝΙΔΙΑ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

1.1 Νανοδομές άνθρακα

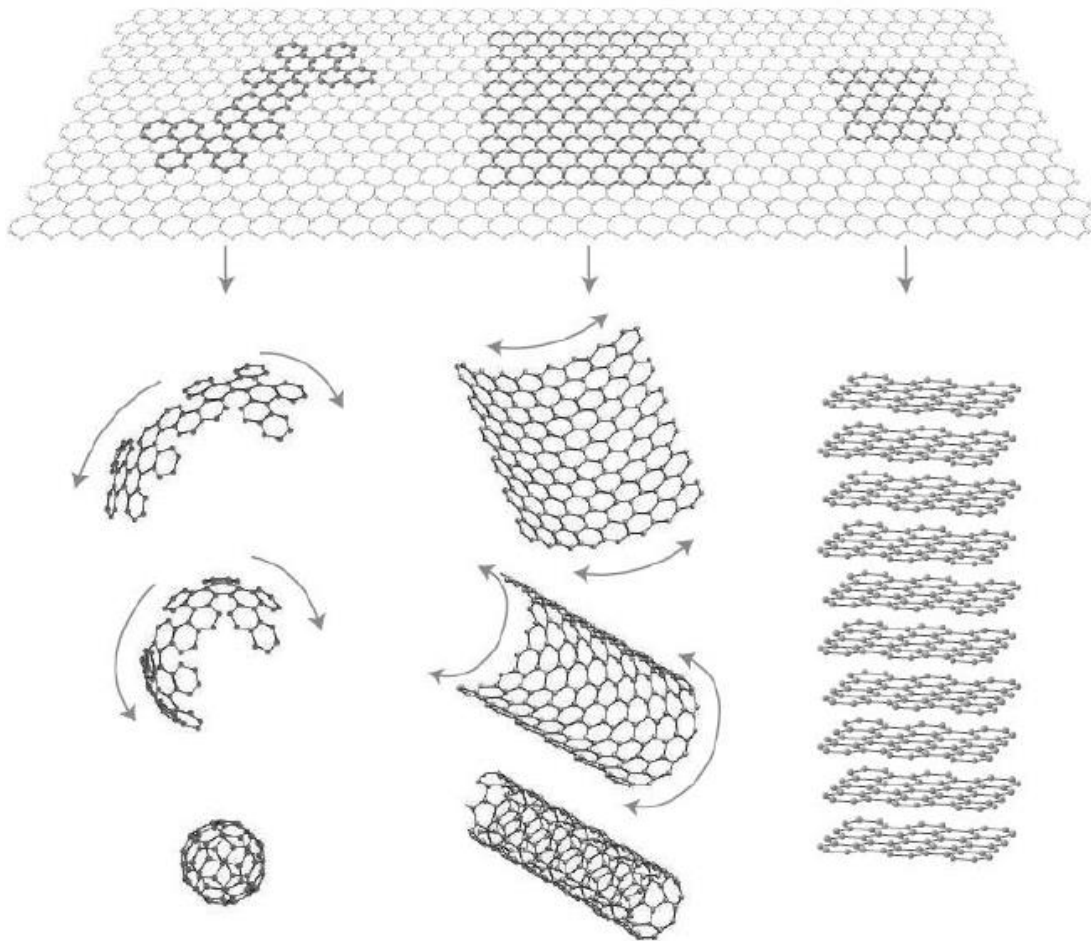
Ο άνθρακας (C) αποτελεί ένα από τα πιο ενδιαφέροντα στοιχεία του περιοδικού πίνακα, λόγω της μεγάλης ποικιλίας των χημικών δεσμών που σχηματίζει. Παρουσιάζει πλούσια χημεία και εμφανίζει στη νανοκλίμακα αλλοτροπικές δομές με διαφορετικές ιδιότητες. Ο άνθρακας είναι αμέταλλο χημικό στοιχείο με έξι ηλεκτρόνια στην ηλεκτρονιακή του διαμόρφωση. Τα 4 ηλεκτρόνια της εξωτερικής στοιβάδας κατανέμονται στα τροχιακά $2s$ και $2p$ και είναι υπεύθυνα για τον σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών. Αναλυτικότερα, η ατομική διάταξη του άνθρακα περιγραφόμενη με τα ατομικά του τροχιακά είναι $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ και $2p_z$. Τα τροχιακά σθένους του άνθρακα ($2s^2 2p^2$) συνδυάζονται κατά τον σχηματισμό των δεσμών και σχηματίζουν νέα ισοδύναμα υβριδικά τροχιακά: sp^3 , sp^2 και sp . Οι υβριδισμοί sp^3 και sp^2 του C είναι υπεύθυνοι για τις αλλοτροπικές μορφές του που παρατηρούνται στην κρυσταλλική μορφή του.¹ Μέχρι και το 1985 μόνο δυο αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα ήταν γνωστές: ο γραφίτης με sp^2 υβριδισμό και το διαμάντι με sp^3 υβριδισμό. Το 1985 οι Harold Kroto και Robert Carl ανακάλυψαν τα φουλερένια², τα οποία αποτελούνται από έναν μεγάλο αριθμό ατόμων άνθρακα με πιο γνωστό εκείνο που αποτελείται από 60 άτομα (C_{60}), του οποίου η δομή μοιάζει με μπάλα ποδοσφαίρου και οι άνθρακες που το απαρτίζουν παρουσιάζουν sp^2 υβριδισμό. Το 1991 ακολούθησε η ανακάλυψη των νανοσωλήνων άνθρακα από τον Sumio Iijima.³ Οι νανοσωλήνες άνθρακα αποτελούνται από ένα γραφιτικό επίπεδο με sp^2 υβριδισμένα άτομα άνθρακα τυλιγμένο σε κυλινδρικό σχήμα και τα δυο άκρα τους είναι σφραγισμένα με δύο «μισά φουλερένια». Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς στα πεδία της ηλεκτρονικής και της οπτικοηλεκτρονικής λόγω της πολύ καλής ηλεκτρικής τους αγωγιμότητας αλλά και στους τομείς της βιολογίας και βιοτεχνολογίας.^{4,5} Τα νανοκέρατα άνθρακα προστέθηκαν στην οικογένεια των αλλοτροπικών μορφών του άνθρακα το 1999. Ανακαλύφθηκαν από τον Sumio Iijima,⁶ εμπλουτίζοντας την οικογένεια των νανοσωλήνων και ανοίγοντας παράλληλα καινούργιους δρόμους για νανοτεχνολογικές αλλά και βιοτεχνολογικές εφαρμογές.⁷ Τέλος, η απομόνωση φύλλων γραφενίου το 2004 από τους Andre Geim και Konstantin Novoselov⁸ αποτέλεσε σταθμό στον τομέα των δισδιάστατων υλικών. Στην Εικόνα 1 απεικονίζονται οι βασικές νανοδομές του άνθρακα.



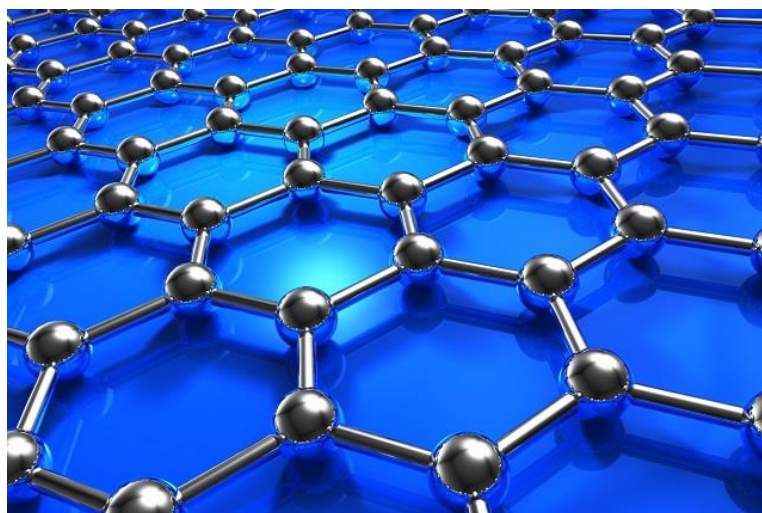
Εικόνα 1. Βασικές νανοδομές άνθρακα.

1.2 Γραφένιο

Γραφένιο ονομάζεται η επίπεδη μονή-στοιβάδα sp^2 υβριδισμένων ατόμων άνθρακα δύο διαστάσεων (2D) κυψελιδικού πλέγματος. Το γραφένιο αποτελεί τη βασική μονάδα των γραφιτικών υλικών με διαστάσεις 0D, 1D και 3D. Μπορεί να αναδιπλωθεί στην 0D διάσταση και να δώσει τα φουλερένια, να «τυλιχθεί» σε μορφή κυλίνδρου και να παραχθούν οι νανωσωλήνες άνθρακα σε 1D διάσταση ή να αλληλεπιδράσει με δυνάμεις van der Waals με μονοστοιβαδικό γραφένιο και να παραχθεί ο γραφίτης σε 3D δομή (Εικόνα 2). Η δομή του γραφενίου απεικονίζεται στην Εικόνα 3.



Εικόνα 2. Γραφένιο: το κύριο δομικό υλικό όλων των γνωστών γραφιτικών δομών για φουλερένια (0D), νανοσωλήνες άνθρακα (1D) και γραφίτη (3D).



Εικόνα 3. Δομή του γραφενίου.

Μέχρι και περίπου δεκαπέντε χρόνια πριν, υπήρχε η αντίληψη πως η δισδιάστατη δομή του γραφενίου δεν υπήρχε σε ελεύθερη μορφή, επειδή θεωρούνταν ασταθής, γι'αυτό και το γραφένιο περιγραφόταν ως «ακαδημαϊκό» υλικό. Η δομή του γραφενίου είχε

μελετηθεί για περισσότερο από εξήντα χρόνια ως ένα άριστο θεωρητικό μοντέλο για να ερμηνεύσει και να περιγράψει τις ιδιότητες των νανοδομών άνθρακα. Από την απομόνωση του γραφενίου^{8,9} και έπειτα, μελετήθηκαν οι ηλεκτρονικές του ιδιότητες.¹⁰⁻¹² Το γραφένιο χαρακτηρίζεται από πληθώρα νανοτεχνολογικών εφαρμογών¹³⁻¹⁶ και άνοιξε νέους δρόμους στην μελέτη και την σύνθεση νανοϋβριδικών υλικών με βάση των άνθρακα. Επιπλέον, το γραφένιο έχει μελετηθεί σε διατάξεις που βασίζονται σε διεργασίες μεταφοράς φορτίων και ενέργειας. Η έρευνα γύρω από το γραφένιο, είναι ένα πεδίο που ακόμα αναπτύσσεται λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων του αλλά και λόγω της προόδου στις μεθόδους παραγωγής του.

Το γραφένιο είναι ημιμεταλλικό υλικό ή αλλιώς ημιαγωγός μηδενικού χάσματος. Οι ιδιότητες που παρουσιάζει είναι αξιοσημείωτες και γι' αυτό και βρίσκει ανταπόκριση σε πληθώρα εφαρμογών. Στις εκπληκτικές ιδιότητες του γραφενίου συγκαταλέγεται το μέτρο ελαστικότητάς του που είναι $\sim 1\text{TPa}$ και η εφελκυστική του δύναμη, περίπου 130 GPa . Επίσης, παρουσιάζει υψηλή θερμική αγωγιμότητα, $\sim 5000\text{ Wm}^{-1}\text{ K}^{-1}$, χαμηλή οπτική απορρόφηση (2,3%), διαθέτει υψηλή ειδική επιφάνεια ($2630\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) και είναι μη διαπερατό από αέρια. Επίσης, η ηλεκτρική του αγωγιμότητα ξεπερνά τα 6000 S m^{-2} και εμφανίζει υψηλή κινητικότητα ηλεκτρονίων ($2000000\text{ cm}^{-2}\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-2}$) όπως και κβαντικό φαινόμενο Hall. Οι εξαιρετικές ηλεκτρονικές ιδιότητες του γραφενίου οφείλονται στο συνεχές sp^2 υβριδισμένο δίκτυο ατόμων άνθρακα, και για τον λόγο αυτό θεωρείται μελλοντικός αντικαταστάτης υλικών που χρησιμοποιούνται σήμερα στον τομέα της μικροηλεκτρονικής.¹⁷ Ανάμεσα στις διάφορες εφαρμογές που μπορεί να χρησιμοποιηθεί το γραφένιο είναι οι τεχνολογίες μετατροπής ενέργειας, οι βιο-αισθητήρες,¹⁸ η αποθήκευση ενέργειας,¹⁹ ενώ έχει ήδη χρησιμοποιηθεί, όσον αφορά τις ηλεκτρονικές συσκευές, σε κυκλώματα, μπαταρίες και οθόνες κινητών τηλεφώνων.²⁰

1.2.1 Μέθοδοι παρασκευής του γραφενίου

Παρόλο που το γραφένιο θεωρείται υλικό θαύμα με φοβερές ιδιότητες και πληθώρα εφαρμογών, η παραγωγή του δεν έχει καταφέρει ακόμα να πραγματοποιηθεί σε βιομηχανική κλίμακα. Σε αυτή την κατεύθυνση, έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι παρασκευής οι οποίες παρουσιάζουν μειονεκτήματα και πλεονεκτήματα. Παρακάτω αναλύονται οι πιο βασικές από αυτές.

Μηχανική αποφλοιώση

Το 2004, οι Geim και Novoselov κατάφεραν να απομονώσουν φύλλα γραφενίου με μηχανική αποφλοιώση μικρών κομματιών προσανατολισμένου γραφίτη.⁷ Προετοίμασαν φύλλα γραφίτη με πάχος μικρότερο από λίγα ατομικά στρώματα ή ακόμα και ένα

στρώμα γραφενίου, έτσι ώστε να δημιουργήσουν διατάξεις και να μελετήσουν τις μηχανικές τους ιδιότητες. Επιπλέον, το υλικό χαρακτηρίστηκε οπτικά αφού μεταφέρθηκε σε στρώμα SiO₂/Si. Η μέθοδος αυτή τους επέτρεψε να παρασκευάσουν φύλλα μεγέθους έως και 10 μm. Στα μειονεκτήματα της μηχανικής αποφλοίωσης είναι ότι παράγονται ανόμοια σε σχήμα φύλλα αλλά και μικρές ποσότητες γραφενίου.

Αποφλοίωση υγρής φάσης

Μετά την μηχανική αποφλοίωση του γραφίτη οι έρευνες συνεχίστηκαν έτσι ώστε να αναπτυχθούν μέθοδοι για την παραγωγή καλής ποιότητας γραφενίου σε μεγάλες ποσότητες. Σε αυτό το πλαίσιο, αναπτύχθηκαν μέθοδοι ώστε να μπορούν να παρακαμφθούν οι δυνάμεις van der Waals που συγκρατούν τα φύλλα του γραφίτη μεταξύ τους αλλά να μπορούν παράλληλα να ξεπεράσουν και το πρόβλημα της διαλυτοποίησης του γραφενίου.

Ο γραφίτης μπορεί να αποφλοιωθεί σε υγρό περιβάλλον με την εφαρμογή υπερήχων, η οποία αποτελεί μια φθηνή επιλογή για την παραγωγή μονοστοιβαδικών ή ολιγοστοιβαδικών φύλλων γραφενίου. Με αυτή την μέθοδο δημιουργούνται φύλλα γραφενίου καλής ποιότητας αλλά όχι σε μεγάλες ποσότητες. Αρχικά, δημιουργούνται αιωρήματα με τη διασπορά του γραφίτη στους κατάλληλους διαλύτες, ενώ ακολουθεί η αποφλοίωση με τη χρήση υπερήχων και τέλος ο διαχωρισμός και η παραλαβή του γραφενίου. Συνήθως ο διαχωρισμός γίνεται με φυγοκέντρηση, ενώ η ένταση και ο χρόνος των υπερήχων ποικίλουν ανάλογα με το ιξώδες του διαλύτη. Ιδανικοί διαλύτες είναι εκείνοι που θα μπορέσουν να ελαχιστοποιήσουν τη διεπιφανειακή τάση (γ) (ιδιότητα της επιφάνειας ενός υγρού που της επιτρέπει να αντιστέκεται σε εξωτερικές δυνάμεις λόγω της φύσης των μορίων) μεταξύ του υγρού και του γραφενίου. Υγρά με διεπιφανειακή τάση κοντά στην τιμή 40 mN/m, όπως η N-μεθυλο-πυρολυδόνη (NMP), το διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF), η βενζυλαμίνη και το ορθο-διχλωροβενζόλιο (o-DCB), είναι ιδανικοί διαλύτες για τη διασπορά του γραφενίου, όμως λόγω του υψηλού σημείου ζέσεώς τους είναι δύσκολη η απομάκρυνσή τους.²¹⁻²³

Η αποφλοίωση του γραφίτη σε νερό αποτελεί μια φθηνή και φιλική προς το περιβάλλον επιλογή, αλλά παραμένει ακόμα πρόκληση εξαιτίας του υδροφοβικού χαρακτήρα του γραφίτη. Για τον λόγο αυτό, η χρήση επιφανειοδραστικών ουσιών είναι απαραίτητη, η οποία όμως πολλές φορές οδηγεί στη δημιουργία ατελειών στο πλέγμα του γραφενίου.²⁴⁻²⁶

Τα τελευταία χρόνια έχει αναπτυχθεί η μέθοδος αποφλοίωσης βασισμένη σε ισχυρά οξέα, όπως το χλωροσουλφονικό οξύ,²⁷ τα οποία μπορούν να κάμψουν τις δυνάμεις van der Waals. Το χλωροσουλφονικό οξύ προκαλεί την αποφλοίωση του γραφίτη καθώς το οξύ πρωτονιώνει το γραφένιο και κάνει τις στοιβάδες του τελευταίου να απωθούνται μεταξύ τους χωρίς να επιφέρει τροποποιήσεις στο υλικό. Η πρωτονίωση λόγω του χλωροσουλφονικού οξέος μειώνει τις ελκτικές ενδοστοιβαδικές δυνάμεις και προκαλεί την απομόνωση των φύλλων. Στα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι ότι επιτυγχάνονται μεγάλες συγκεντρώσεις αποφλοιωμένου γραφενίου και συγκεκριμένα μιας τάξης μεγέθους μεγαλύτερες από τους άλλους διαλύτες. Παρόλο που οι μέθοδοι αποφλοίωσης σε υγρή φάση παράγουν γραφένιο καλής ποιότητας και σε μεγαλύτερες ποσότητες συγκριτικά με άλλες μεθόδους, οι ποσότητες δεν είναι τέτοιες ώστε να επιτρέψουν τη χρήση του γραφενίου σε εφαρμογές.

Μια από τις πιο φθηνές μεθόδους μεγάλης παραγωγής γραφενίου είναι η αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου. Αυτή τη στιγμή, η μέθοδος αυτή αποτελεί την πιο διαδεδομένη μέθοδο υγρής αποφλοίωσης του γραφενίου λόγω της μεγάλης απόδοσής της και της καλής διασποράς σε διάφορους διαλύτες. Η μέθοδος που χρησιμοποιείται για την οξείδωση του γραφίτη βασίζεται σε τροποποιήσεις της μεθόδου που ανέπτυξαν ο Hummer και οι συνεργάτες του.²⁸ Αρχικά η μέθοδος περιελάμβανε την οξείδωση με νιτρικό νάτριο, υπερμαγγανικό κάλιο και θειικό οξύ. Τα τελευταία χρόνια για να αποφευχθούν οι εκπομπές τοξικών αερίων από το νιτρικό νάτριο, το τελευταίο έχει αντικατασταθεί από φωσφορικό οξύ. Για την αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορα αναγωγικά μέσα όπως υδραζίνη, βοροϋδρίδιο του νατρίου, διμεθυλυδραζίνη και υδροϊώδιο. Γενικά υπάρχουν τέσσερις μέθοδοι για την αναγωγή του γραφενίου: χημική αναγωγή, θερμική ανόπτηση, φωτοκατάλυση και αναγωγή με ηλεκτροχημικές διαδικασίες.²⁹

Χημική εναπόθεση ατμών

Μια ακόμη σημαντική μέθοδος, η οποία αποδίδει υψηλής ποιότητας, διαστάσεων τετραγωνικών εκατοστών, ενός μέχρι και λίγων φύλλων γραφενίου, είναι η χημική εναπόθεση ατμών (CVD).^{30,31} Η μέθοδος CVD βασίζεται στη συμπύκνωση ατόμων άνθρακα σε υποστρώματα νικελίου και επιτρέπει τη μεταφορά του γραφενίου σε άλλα υποστρώματα. Το πάχος καθώς και η κρυσταλλικότητα του άνθρακα μπορούν να ρυθμιστούν από τον ρυθμό ψύξης και τη συγκέντρωση του άνθρακα που συμπυκνώνεται. Η ανομοιογένεια στο μέγεθος και το σχήμα του παραγόμενου γραφενίου συγκαταλλέγονται στα μειονεκτήματα της μεθόδου.

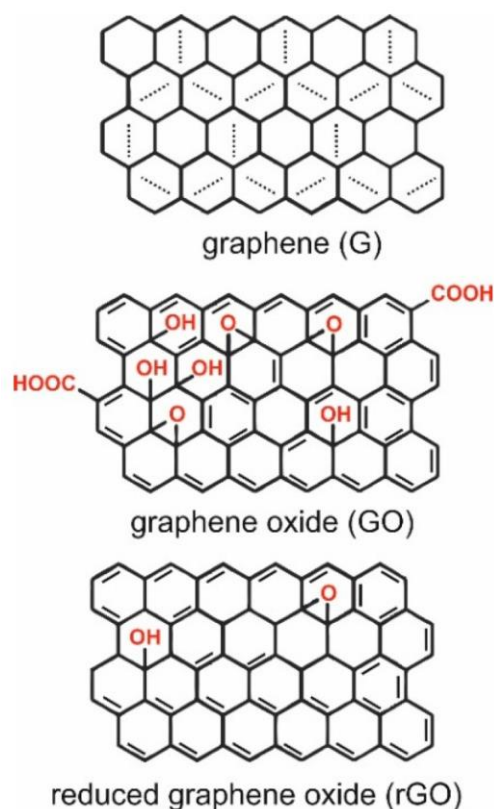
1.2.2 Εφαρμογές του γραφενίου

Το γραφένιο εξαιτίας των εξαιρετικών ιδιοτήτων του βρίσκει εφαρμογές σε πολλά πεδία. Για παράδειγμα, στον χώρο της νανοηλεκτρονικής μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή εύκαμπτων ηλεκτρονικών διατάξεων, για την κατασκευή μικρότερων και ταχύτερων τρανζίστορς σε σύγκριση με εκείνα του πυριτίου, με λιγότερη κατανάλωση ενέργειας και απώλεια θερμότητας.²⁰ Επιπλέον, έχουν παρασκευαστεί διαφανή αγωγιμα ηλεκτρόδια από γραφένιο για φωτοβολταϊκά συστήματα και διατάξεις υγρών κρυστάλλων.³² Ακόμη, το γραφένιο έχει μελετηθεί για την ανάπτυξη χημικών αισθητήρων για την ανίχνευση μεμονωμένων μορίων αερίων (π.χ. NO₂, NH₃) ή/και ατόμων.³³ Επιπρόσθετα, στον τομέα των βιο-εφαρμογών το γραφένιο έχει χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή διατάξεων για την ανίχνευση βακτηρίων αλλά και ως αισθητήρας DNA.³⁴ Έχει αναφερθεί επίσης μελέτη για την αντιβακτηριδιακή δράση του γραφενίου,³⁵ ενώ έχει ακόμη χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή βιοϋλικών.³⁶ Τέλος, έχουν αναφερθεί μελέτες για την κατασκευή πυκνωτών με μεγάλη χωρητικότητα αλλά και μπαταρίες λόγω του υψηλού λόγου επιφάνειας/μάζας που παρουσιάζει το γραφένιο.³⁷

1.2.3 Οξειδίο του γραφενίου

Το οξειδίο του γραφενίου (graphene oxide- GO) είναι συγγενής νανοδομή του γραφενίου που μπορεί να παραχθεί από την οξειδωση του γραφίτη με ισχυρά οξέα. Σε αντίθεση με το γραφένιο, το κόστος παραγωγής του GO είναι μικρό και η μέθοδος του Hummer που χρησιμοποιείται ως επί το πλείστον για την παρασκευή του, δίνει αρκετά μεγάλες ποσότητες. Στο γραφιτικό δίκτυο του GO υπάρχουν ατέλειες, σε αντίθεση με εκείνο του γραφίτη. Τα φύλλα του GO είναι τροποποιημένα με υδροξυλικές και εποξειδικές ομάδες και εμφανίζουν sp³ υβριδισμό. Επίσης, τα άτομα άνθρακα στην περιφέρεια του φύλλου είναι τροποποιημένα με καρβονυλικές και καρβοξυλικές ομάδες, γι' αυτό και επιτρέπεται η εύκολη διασπορά του GO στο νερό.^{38,39}

Η παρουσία των διάφορων οξυγονούχων ομάδων στο πλέγμα του γραφενίου (Σχήμα 1) έχει ως αποτέλεσμα τη διακοπή του συνεχούς sp² δικτύου του, επηρεάζοντας έτσι τις ηλεκτρονικές του ιδιότητες. Το GO είναι μονωτής, χημικά ανομοιογενές και παρουσιάζει μη αναστρέψιμες ατέλειες στα φύλλα του. Πολλές φορές μετά την οξειδωση γραφίτη ακολουθεί θερμική ή χημική αναγωγή του GO για την παραγωγή ανηγμένου οξειδίου γραφενίου (reduced graphene oxide-rGO), η οποία ελαχιστοποιεί τις ατέλειες στο πλέγμα-όχι όμως ολοκληρωτικά,³⁹ με αποτέλεσμα το rGO να μην εμφανίζει τις ηλεκτρονικές ιδιότητες του παρθένου γραφενίου.



Σχήμα 1. Γραφένιο, οξείδιο του γραφενίου και ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου.⁴⁰

Το GO σε αντίθεση με το γραφένιο, μπορεί να τροποποιηθεί εύκολα χημικά λόγω της παρουσίας των καρβοξυλικών ομάδων στο πλέγμα του. Επιπρόσθετα, οι ομάδες αυτές προσδίδουν αρνητική φόρτιση στο πλέγμα καθιστώντας το GO επεξεργάσιμο σε H_2O και πολικούς/πρωτικούς οργανικούς διαλύτες. Έτσι, μπορεί να φιλοξενήσει ένα πλήθος από οργανικά και ανόργανα μόρια όπως αλυσίδες υδρογονανθράκων, ιόντα μετάλλων μετάπτωσης, πολυμερή και άλλα υδρόφιλα μόρια, παρασκευάζοντας υβριδικά υλικά με δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν σε πληθώρα εφαρμογών. Η παρουσία των λειτουργικών ομάδων του GO επιτρέπουν να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές όπου το γραφένιο υστερεί. Αυτό συμβαίνει γιατί οι πολικές οξυγονούχες ομάδες το καθιστούν υδρόφιλο και επιτρέπουν τη δημιουργία σταθερών διασπορών σε διάφορους διαλύτες. Με αυτό τον τρόπο, επιτρέπεται η εναπόθεσή του σε διάφορα υποστρώματα με μεθόδους ψεκασμού, drop-casting ή spin coating για την παρασκευή αγωγίμων λεπτών υμενίων τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ηλεκτρόδια.

1.2.4 Κβαντικές τελείες άνθρακα (Carbon quantum dots-CDs)

Οι κβαντικές τελείες άνθρακα ανήκουν στις νανοδομές άνθρακα και έχουν συγκεντρώσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον τις τελευταίες δυο δεκαετίες. Αποτελούν το νεότερο μέλος της οικογένειας των νανοδομών άνθρακα μετά τα φουλερένια, τους νανοσωλήνες άνθρακα

και το γραφένιο. Λόγω των ιδιαίτερων δομικών, μορφολογικών και ηλεκτρονιακών χαρακτηριστικών που διαθέτουν αποτελούν υποσχόμενο αντικείμενο μελέτης για εφαρμογές ενέργειας, στη νανοηλεκτρονική και την κατάλυση.⁴¹

Οι CDs ανακαλύφθηκαν κατά την αναγνώρισή τους ως φθορίζουσες ουσίες κατά την παρασκευή νανοσωλήνων άνθρακα με ηλεκτρική εκκένωση. Πλέον, χρησιμοποιούνται διάφορες μέθοδοι για την παρασκευή τους. Στις τεχνικές από κάτω προς τα πάνω (bottom-up), οι οποίες συνδυάζουν ένα ή περισσότερα μικρά μόρια, ανήκουν η υδροθερμική/υδατοθερμική προσέγγιση⁴² όπως και η ακτινοβολήση με μικροκύματα.⁴³ Από την άλλη, στις τεχνικές από πάνω προς τα κάτω, (top-down), οι οποίες περιλαμβάνουν την αποσύνθεση μεγαλύτερων υλικών, ανήκουν η ηλεκτρική εκκένωση,⁴⁴ η εξάχνωση με laser⁴⁵ και η ηλεκτροχημική αντίδραση γραφίτη.⁴⁶ Οι bottom-up μέθοδοι προτιμούνται περισσότερο έναντι των top-down καθώς είναι πιο φιλικές προς το περιβάλλον και αποδίδουν μεγαλύτερες ποσότητες. Ανεξάρτητα από τη συνθετική τους μέθοδο, το μέγεθός τους κυμαίνεται από 1-10 nm, ενώ χαρακτηριστικές ομάδες όπως καρβοξυλομάδες, υδροξύλια και αμίνες βρίσκονται στην περιφέρειά τους. Το γεγονός αυτό καθιστά εύκολη την τροποποίησή τους καθώς και την παρασκευή υβριδικών υλικών.

Οι CDs αποτελούν ιδανικά υλικά για εφαρμογές οπτοηλεκτρονικής και απεικόνισης καθώς παρουσιάζουν προσαρμόσιμη απορρόφηση φωτός, ενώ η φωταύγειά τους εξαρτάται από την πηγή διέγερσης. Επίσης, είναι χημικά αδρανή καθώς και βιοσυμβατά υλικά και παρουσιάζουν εξαιρετική φωτοσταθερότητα, υψηλή διαλυτότητα και μικρό μέγεθος και γι' αυτό μπορούν να συμμετέχουν σε ποικίλες εφαρμογές.⁴⁷ Η φωταύγειά τους προέρχεται πιθανόν από φαινόμενα κβαντικού μεγέθους και από τις χαρακτηριστικές ομάδες που βρίσκονται στην επιφάνεια των CDs.⁴⁸⁻⁵⁰ Παρόλα αυτά ο μηχανισμός της φωταύγειάς τους ακόμα μελετάται καθώς δεν έχει πλήρως αποσαφηνιστεί.

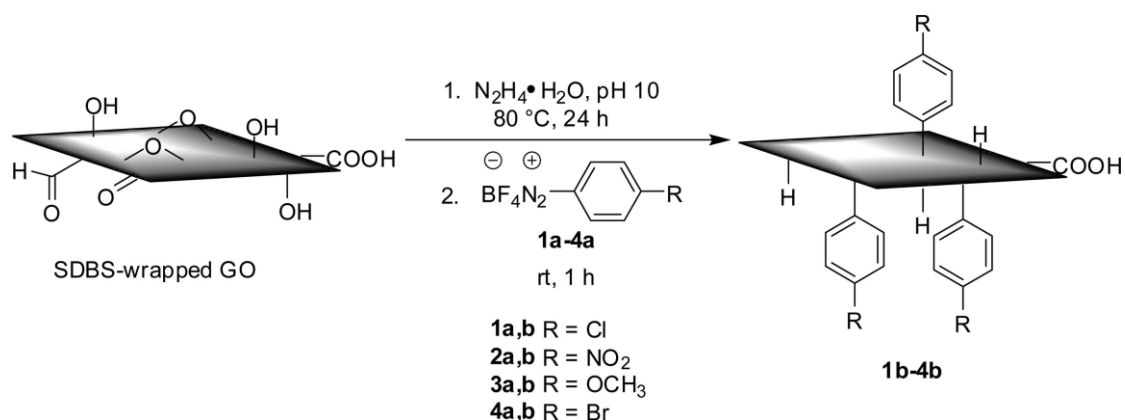
Τέλος, οι CDs αποδείχθηκε ότι μπορούν να δράσουν ως δότες αλλά και ως δέκτες ηλεκτρονίων ανάλογα με τα υλικά που θα αλληλεπιδράσουν. Για παράδειγμα, οι CDs δρουν ως δότες ηλεκτρονίων κατά τον σχηματισμό υβριδικών υλικών με τους νανοσωλήνες άνθρακα⁵¹ ή με το διιμιδο-περυλένιο,⁵² ενώ σε αντίθεση δρουν ως δέκτες ηλεκτρονίων όταν σχηματίζουν υβριδικά υλικά με τις πορφυρίνες⁵³ ή τα τετραθειοφουβαλένια.⁵⁴

1.2.5 Τροποποίηση του γραφενίου και των παραγώγων του

Παρόλες τις δυνατότητες που έχει το γραφένιο και τις πολλές εφαρμογές του, το γεγονός ότι είναι χημικά αδρανές και ότι έχει μηδενικό ενεργειακό χάσμα, το καθιστά μη ανταγωνιστικό στο πεδίο των ανιχνευτών και των ημιαγωγών. Γι'αυτούς τους λόγους, η χημική τροποποίησή του είναι απαραίτητη και οι μελέτες σχετικά με την τροποποίησή του αλλά και των παραγώγων του είναι πολυάριθμες. Γενικά, η τροποποίηση του γραφενίου μπορεί να επιτευχθεί με τη σύνδεση μορίων μέσω ομοιοπολικών δεσμών ή με μη ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις.

Ομοιοπολική τροποποίηση

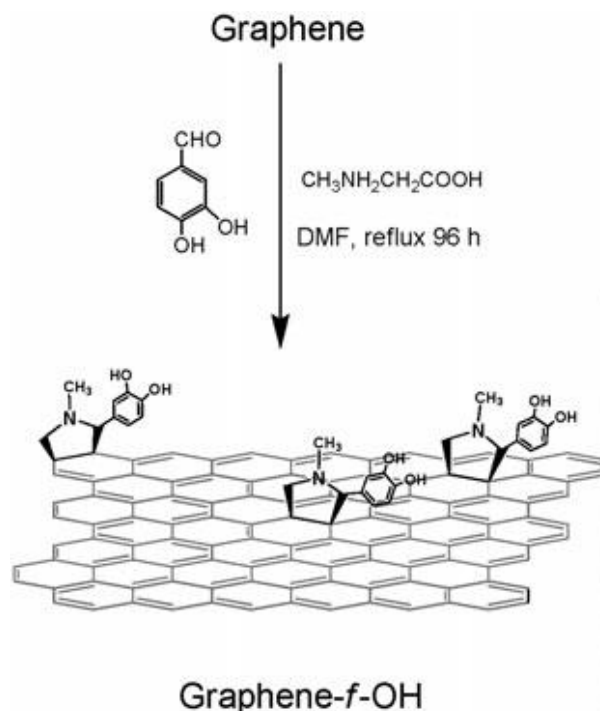
Για την ομοιοπολική τροποποίηση του γραφενίου έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι τα τελευταία χρόνια. Παρόλα αυτά, δυο είναι οι αντιδράσεις που βρίσκουν ευρεία εφαρμογή: η χρήση διαζωνιακών αλάτων και η 1,3-διπολική κυκλοπροσθήκη αζωμεθινικών υλιδίων. Πιο συγκεκριμένα, η ομάδα του Tour χρησιμοποιήσε για πρώτη φορά άρυλο-διαζωνιακά άλατα για την τροποποίηση του γραφενίου, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2,⁵⁵ πετυχαίνοντας με αυτό τον τρόπο καλύτερες διασπορές τροποποιημένου γραφενίου σε οργανικούς διαλύτες. Με αυτό τον τρόπο, ανάλογα με τους υποκαταστάτες που φέρουν οι άρυλο-ομάδες επιτυγχάνεται η τροποποίηση του γραφενίου με επιθυμητά χαρακτηριστικά για συγκεκριμένες εφαρμογές.



Σχήμα 2. Σχηματική αναπαράσταση της ταυτόχρονης αναγωγής και τροποποίησης με άρυλο-διαζωνιακά άλατα του τροποποιημένου GO.⁵⁵

Μια δεύτερη προσέγγιση ομοιοπολικής τροποποίησης αφορά την αντίδραση της 1,3-διπολικής κυκλοπροσθήκης στο γραφένιο. Πιο συγκεκριμένα, αζωμεθινικά υλίδια, *in situ* παραγόμενα μέσω θερμικής αντίδρασης ανάμεσα σε μια αλδεΐδη και ένα α-αμινοξύ κυκλοπροστίθενται στους διπλούς δεσμούς του γραφενίου, οδηγώντας στη δημιουργία πυρολλιδινικών δακτυλίων (Σχήμα 3).⁵⁶ Ο υποκαταστάτης της αλδεΐδης εισάγεται στον

α-C του πυρρολιδινικού δακτυλίου, ενώ αντίστοιχα ο υποκαταστάτης του α-αμινοξέος εισάγεται στο N της πυρρολιδίνης του τροποποιημένου γραφενίου.

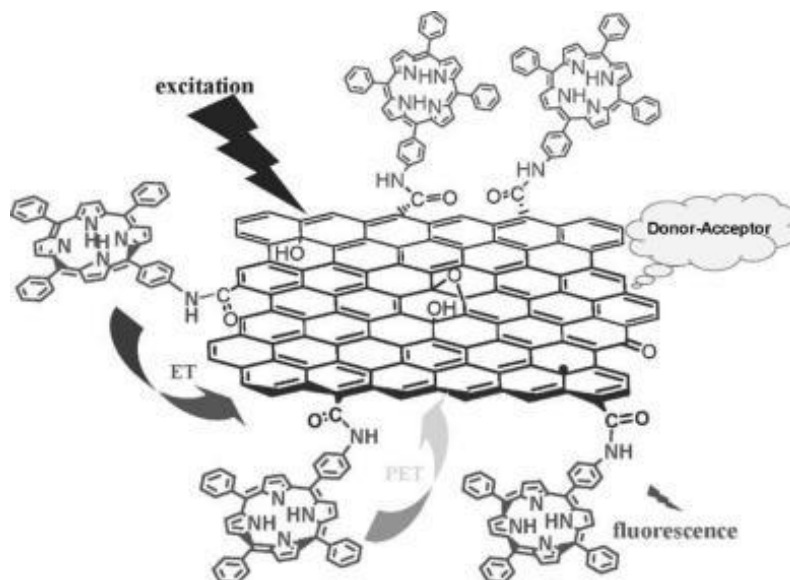


Σχήμα 3. Σχηματική αναπαράσταση της 1,3-διπολικής κυκλοπροσθήκης αζωμεθινικών υλιδίων στο γραφένιο.⁵⁶

Η τροποποίηση του γραφενίου μεσω ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων επιτρέπει τη δημιουργία σταθερών υβριδικών υλικών δίνοντας τη δυνατότητα επιλογής των κατάλληλων λειτουργικών ομάδων που φέρουν οι οργανικές ενώσεις ανάλογα με την εφαρμογή που ενδιαφέρει. Επιπλέον, με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται η καλύτερη διασπορά του τροποποιημένου γραφενίου σε κοινούς οργανικούς διαλύτες. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι η ανάπτυξη συστημάτων τύπου δότη-δέκτη ηλεκτρονίων. Στα αρνητικά της ομοιοπολικής τροποποίησης του γραφενίου είναι η αλλαγή του υβριδισμού των ανθράκων από sp^2 σε sp^3 , σε σημεία όπου έχει πραγματοποιηθεί προσθήκη των οργανικών μονάδων, γεγονός που καθιστά τα υλικά αυτά ακατάλληλα για τεχνολογικές εφαρμογές όπου η αγωγιμότητα παίζει σημαντικό ρόλο.

Επιπλέον, το GO εξαιτίας των υδροξυλικών, καρβοξυλικών και εποξειδικών ομάδων που φέρει στην επιφάνειά του, μπορεί εύκολα να τροποποιηθεί ομοιοπολικά με οργανικές ομάδες. Σε αυτό το πλαίσιο, πολυ-θειοφαίνια και ολιγο-θειοφαίνια έχουν συζευχθεί με το GO και μπορούν να βρουν εφαρμογή σε οπτικοηλεκτρονικά συστήματα λόγω της υψηλής κινητικότητας φορτίου που παρουσιάζουν.⁵⁷ Εκτός από συζυγιακά ολιγομερή και πολυμερή, το GO μπορεί να τροποποιηθεί και με χρωμοφόρες ενώσεις

όπως πορφυρίνες και φθαλοκυανίνες οι οποίες απορροφούν σε ευρύ φάσμα στο UV-Vis.^{58,59} Πιο αναλυτικά, πορφυρίνες έχουν προσδεθεί στο GO μέσω της δημιουργίας αμιδικού δεσμού, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.⁵⁸ Εξαιτίας της ισχυρής απορρόφησης των πορφυρινών και των φθαλοκυανινών στο ορατό φάσμα, αυτού του είδους τα υβριδικά υλικά του γραφενίου έχουν χρησιμοποιηθεί κυρίως σε εφαρμογές που σχετίζονται με τη συλλογή φωτός και την μετατροπή του σε ηλεκτρική ενέργεια.



Σχήμα 4. Σχηματική αναπαράσταση υλικού βασισμένου σε χημικά τροποποιημένο GO με μονάδες πορφυρίνης.⁵⁸

Μη ομοιοπολική τροποποίηση του γραφενίου

Οι πιο συνήθεις στρατηγικές μη ομοιοπολικής τροποποίησης του γραφενίου αφορούν π-π και ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Πλούσια ηλεκτρονιακά και επίπεδα αρωματικά οργανικά μόρια αλληλεπιδρούν μη ομοιοπολικά με το γραφένιο και το διαλυτοποιούν. Εξερευνώντας αυτή την ιδέα, επιτεύχθηκε για πρώτη φορά σταθερή διασπορά του γραφενίου σε νερό χρησιμοποιώντας ένα υδατοδιαλυτό παράγωγο του πυρενίου, όπου το πυρένιο έπαιξε το ρόλο του σταθεροποιητή στο διάλυμα.⁶⁰ Επίσης, φύλλα γραφενίου τροποποιήθηκαν με τη χρήση 1-πυρενοκαρβοξυλικού οξέος (PCA) και στη συνέχεια το υλικό τοποθετήθηκε πάνω σε διαφανείς και εύκαμπτες μεμβράνες πολυδιμεθυλοσιλοξανίου. Τα PCA-φύλλα γραφενίου απέκτησαν ενδιαφέρουσες οπτικές ιδιότητες αλλά και ιδιότητες για ανίχνευση μορίων, οι οποίες απουσιάζουν στο μη τροποποιημένο γραφένιο, διατηρώντας ταυτόχρονα την αγωγιμότητα του τελευταίου.⁶¹ Όπως είναι φυσικό από τα παραπάνω, η τροποποίηση του γραφενίου με μη ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις βρίσκει εφαρμογές σε συστήματα όπου η αγωγιμότητα του γραφενίου παίζει σημαντικό ρόλο, καθώς το συνεχές sp^2 δίκτυο παραμένει

ανέπαφο. Σε αντίθεση, δεν ευνοούνται οι εφαρμογές στις οποίες απαιτούνται σταθερά υβρίδια γραφενίου, όπως για παράδειγμα στις περιπτώσεις των βιούλικών ή στη μεταφορά φαρμάκων.

1.3 Ακίνητοποίηση νανοσωματιδίων στο γραφένιο

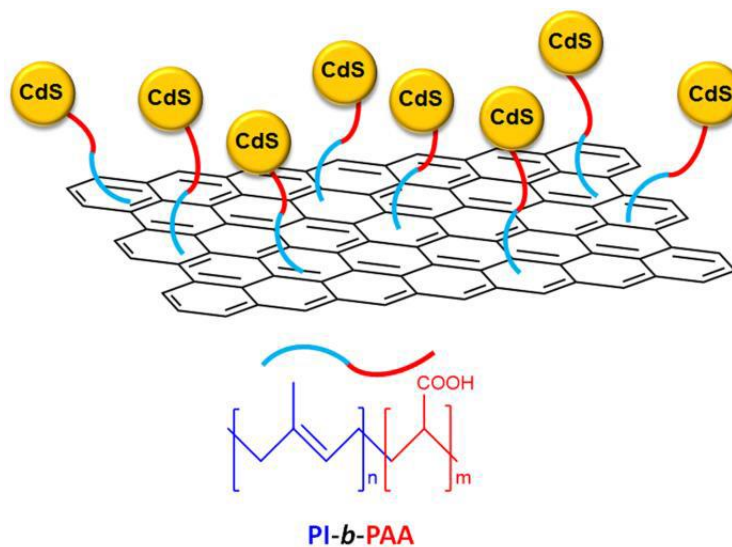
Το γραφένιο αποτελεί ιδανικό υπόστρωμα για τη διασπορά/ακίνητοποίηση νανοσωματιδίων εξαιτίας της μεγάλης ειδικής επιφάνειάς του ανά μονάδα μάζας, σε σύγκριση με τους νανοσωλήνες άνθρακα ή τον γραφίτη, της υψηλής του αγωγιμότητας, της μηχανικής του δύναμης και της καθαρότητάς του. Για αυτούς τους λόγους η βιβλιογραφία είναι πλούσια από παραδείγματα γραφενίου με ακίνητοποιημένα νανοσωματίδια ευγενών μετάλλων. Νανοδομές γραφενίου/νανοσωματιδίων Pt, Au, Ag, Rh, Pd, αλλά και σχετικών κραμάτων αυτών, έχουν χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές κατάλυσης, κυψελίδες καυσίμων, ανιχνευτές, υπερσυμπυκνωτών και συσσωρευτών.^{62,63} Για παράδειγμα, νανοσωματίδια Pt έχουν ακίνητοποιηθεί στο GO, ενώ αξιολογήθηκε η ηλεκτροκαταλυτική τους δραστηριότητα για την εφαρμογή τους στις κυψελίδες καυσίμου.⁶⁴ Συνήθως, οι πρόδρομες ενώσεις για την παρασκευή των νανοσωματιδίων ανάγονται στον διαλύτη που περιέχει GO, rGO είτε γραφένιο. Τα δυο τελευταία προτιμούνται σε εφαρμογές όπου η αγωγιμότητα του υποστρώματος είναι σημαντική. Όταν οι αναγωγικές συνθήκες είναι αρκετά ισχυρές, η αναγωγή του άλατος του μετάλλου που χρησιμοποιείται για την παρασκευή των νανοσωματιδίων μπορεί να συμβεί ταυτόχρονα με την αναγωγή του GO σε rGO.

Μια άλλη κατηγορία νανοσωματιδίων που έχουν ακίνητοποιηθεί στο γραφένιο είναι τα μεταλλικά οξείδια, τα οποία έχουν βρει εφαρμογές κυρίως στον τομέα της κατάλυσης, σε ανιχνευτές αερίων, στην αποθήκευση ενέργειας και σε φωτοβολταϊκά συστήματα.⁶⁵ Επίσης, νανοκρύσταλλοι οξειδίου του κασσίτερου, του μαγγανίου, του κοβαλτίου και του τιτανίου έχουν ακίνητοποιηθεί σε υποστρώματα γραφενίου και έχουν βρει εφαρμογή ως ανοδικά υλικά σε μπαταρίες ιόντων λιθίου.⁶⁶

Ένα εξαιρετικά σημαντικό κομμάτι της τροποποίησης του γραφενίου είναι εκείνο που περιλαμβάνει τον συνδυασμό του με κβαντικές τελείες (quantum dots-QDs). Οι ημιαγώμιμες κβαντικές τελείες και πιο συγκεκριμένα οι ημιαγώμιμες κβαντικές τελείες των χαλκογενιδίων των μετάλλων μετάπτωσης παρουσιάζουν φυσικοχημικές ιδιότητες οι οποίες εξαρτώνται από το μέγεθός τους. Με άλλα λόγια, το ρυθμιζόμενο ενεργειακό τους χάσμα ανάλογα με το μέγεθός⁶⁷ τους αλλά και η ικανότητά τους να συλλέγουν και να εκπέμπουν φως όταν διεγερθούν με φως, τα καθιστά ιδανικά υλικά για εφαρμογές

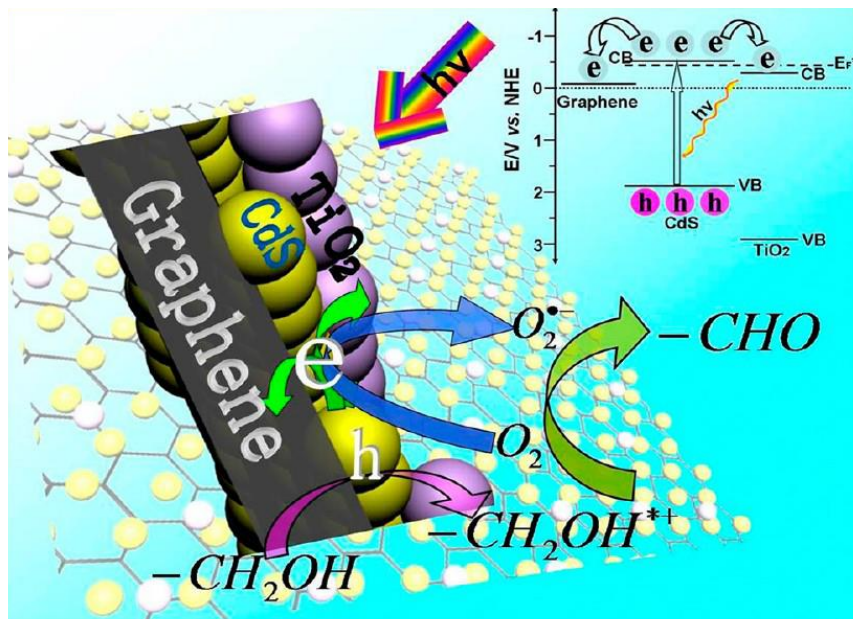
μετατροπής ενέργειας, φωτοηλεκτροχημικές, ηλεκτρονικές και οπτοηλεκτρονικές.^{68,69} Παράγοντες όπως οι ηλεκτρονικές ιδιότητες, μέγεθος, σχήμα και επιφάνεια μπορούν να ρυθμιστούν μεταβάλλοντας είτε τη θερμοκρασία, είτε τη συγκέντρωση των πρόδρομων ενώσεων κατά τη σύνθεση. Στις εφαρμογές περισυλλογής φωτός, κατά τη φωτοδιέγερση των QDs των χαλκογενιδίων των μετάλλων μετάπτωσης, ο γρήγορος επανασυνδυασμός των διεγερμένων ηλεκτρονίων και των οπών είναι υπεύθυνος για τη μικρή απόδοση στα συστήματα μετατροπής ενέργειας. Για να ξεπεραστεί το τελευταίο, οι νανοδομές άνθρακα αποτελούν ιδανικά υλικά για να συνδυαστούν με τις κβαντικές τελείες. Το γραφένιο ιδιαίτερα, λόγω της εξαιρετικής αγωγιμότητάς του και της βαλυστικής μεταφοράς φορτίου καθίσταται χρήσιμο για εφαρμογές μεταφοράς ενέργειας. Τα ανόργανα νανοσωματίδια μπορούν είτε να ακινητοποιηθούν στην επιφάνεια του γραφενίου είτε να αναπτυχθούν σε αυτό, ανάλογα με τη φύση του τελευταίου. Για παράδειγμα, το GO λόγω των οξυγονούχων ομάδων του, καθιστά εύκολη την ανάπτυξη των νανοσωματιδίων σε αυτό. Στις διάφορες μεθόδους που χρησιμοποιούνται για την ανάπτυξη υβριδικών υλικών γραφενίου και νανοσωματιδίων μετάλλων μετάπτωσης ανήκει η θέρμανση με τη χρήση κάποιου διαλύτη όπου οι ουσίες είναι διαλυμένες σε αυτόν. Άλλες μέθοδοι περιλαμβάνουν τη χημική εναπόθεση, την ηλεκτροχημική σύνθεση, με τη βοήθεια υπερήχων και τη σύνθεση με laser. Τα υβριδικά αυτά υλικά έχουν χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές μετατροπής ενέργειας και κυρίως για την φωτοκαταλυτικό καθαρισμό του νερού και την παραγωγή υδρογόνου, επιδεικνύοντας υποσχόμενα αποτελέσματα σε σύγκριση με την απόδοση των νανοσωματιδίων μόνων τους.^{70,71} Άλλες εφαρμογές περιλαμβάνουν μετασχηματισμούς οξειδοαναγωγής, φωτοβολταϊκά συστήματα, φωτοανιχνευτές και βιοαισθητήρες.⁷¹ Τα παραδείγματα που έχουν αναφερθεί είναι πάρα πολλά. Συγκεκριμένα, έχουν παρασκευαστεί υβριδικά υλικά γραφενίου με νανοσωματίδια θειούχου καδμίου (CdS) με την *in situ* ανάπτυξη των τελευταίων πάνω στο γραφένιο, με τη χρήση κάποιου διαλύτη σε αυτόκλειστο φούρνο. Υβριδικά συστήματα CdS/GO μελετήθηκαν ως προς την φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου και έδειξαν σημαντική βελτίωση στην απόδοσή τους σε σχέση με εκείνη των CdS μόνων τους, καθώς η παρουσία του GO αύξησε την κρυσταλλικότητα και την ειδική επιφάνεια των CdS και ως εκ τούτου την παραγωγή υδρογόνου.⁷² Σε άλλο παράδειγμα, νανοσωματίδια CdS ακινητοποιήθηκαν μέσω μη ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων, στο τροποποιημένο γραφένιο με πολυ(ισοπρενιο-β-ακρυλικό οξύ) (PI-*b*-PAA), μέσω των καρβοξυλομάδων του τελευταίου και των κατιόντων καδμίου της πρόδρομης ένωσης (CdS•PI-*b*-PAA/graphene), όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.⁷³ Το υβριδικό αυτό υλικό

εξετάστηκε ως προς την αναγωγή της νιτροανιλίνης σε φαινυλενοδιαμίνη και παρουσίασε ενισχυμένη απόδοση σε σχέση με τα υλικά αναφοράς.



Σχήμα 5. Σχηματική αναπαράσταση του CdS•PI-*b*-PAA/graphene υβριδικού υλικού.⁷³

Επιπλέον, υβριδικά συστήματα χαλκογενιδίων μετάλλων μετάπτωσης/γραφενίου έχουν χρησιμοποιηθεί ως φωτοκαταλύτες σε αντιδράσεις οξείδωσης, όπως για παράδειγμα για την οξείδωση των αλκοολών σε καρβοξυλικά οξέα, η οποία βασίζεται στον φωτοεπαγόμενο διαχωρισμό φορτίου που λαμβάνει χώρα μεταξύ του συστήματος χαλκογενιδίων μετάλλων μετάπτωσης/γραφένιο. Σε ένα τέτοιο παράδειγμα, αναπτύχθηκε υβριδικό υλικό με τρία συστατικά (CdS/graphene/TiO₂). Αρχικά, νανοσωματίδια CdS ακινητοποιήθηκαν *in situ* στο GO και έπειτα ακολούθησε η ενσωμάτωση νανοσωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου (TiO₂).⁷⁴ Το CdS/graphene/TiO₂ έδειξε ενισχυμένη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα εξαιτίας των φωτοπαραγόμενων ριζών του υπεροξειδίου που επιφέρουν οξείδωση (Σχήμα 6).



Σχήμα 6. Σχηματική αναπαράσταση της λειτουργίας του CdS/graphene/TiO₂ ως προς την φωτοκαταλυτική οξείδωση των αλκοολών στις αντίστοιχες αλδεΐδες.⁷⁴

1.4 Εισαγωγή προσμίξεων στο γραφένιο (doping)

Το γραφένιο μπορεί να τροποποιηθεί με την εισαγωγή ετεροατόμων στο πλέγμα του άνθρακα (doped γραφένιο). Το ντοπαρισμένο γραφένιο συμπεριφέρεται πλέον ως ημιαγωγός, ενώ ελέγχοντας το μέγεθος του doping μπορούμε να τροποποιήσουμε/προσαρμόσουμε τις ηλεκτρικές ιδιότητες του γραφενίου στις νανοηλεκτρονικές εφαρμογές που θέλουμε να χρησιμοποιηθεί. Γενικότερα, η πρόσμιξη του γραφενίου με άτομα ηλεκτρονικά πιο πλούσια από τον άνθρακα, όπως το άζωτο (N) και το θείο (S) οδηγούν σε n-doping. Πιο συγκεκριμένα, η πρόσμιξη ατόμων αζώτου συμβαίνει χρησιμοποιώντας τα sp^3 τροχιακά του, και έτσι τα μονά ζεύγη ηλεκτρονίων συζεύγνυνται με το γραφικό π-δίκτυο (N-doped graphene). Σε γενικές γραμμές, τα N-doped φύλλα γραφενίου μπορούν να σχηματιστούν με την αντικατάσταση ατόμων O ή C με άτομα N με αναγωγή ή ανόπτηση,⁷⁵ είτε ταυτόχρονα κατά την ανάπτυξη του γραφενίου με τη χημική εναπόθεση ατμών⁷⁶ ή ακόμα με τη θέρμανση των ουσιών σε κάποιο μη υδατικό διάλυμα (solvothermal).⁷⁷ Στο οξείδιο του γραφενίου, τα άτομα O ή άτομα C με υβριδισμό sp^3 που βρίσκονται στις ατέλειες του πλέγματος μπορούν να αντικατασταθούν κατά την αντίδραση αναγωγής στην οποία συμμετέχει μια πλούσια σε άζωτο πηγή, όπως αμμωνία ή υδραζίνη, εφαρμόζοντας υψηλές θερμοκρασίες. Με αντίστοιχο τρόπο πραγματοποιείται η εισαγωγή ατόμων θείου στο πλέγμα του γραφενίου, χρησιμοποιώντας διάφορες πηγές θείου, όπως *p*- τολουολοσουλφονικού οξύ,⁷⁸ Na₂S,⁷⁹ CS₂,⁸⁰ H₂S,⁸¹ SO₂,⁸² (NH₄)₂SO₄,⁸³ ή το αντιδραστήριο Lawesson's,⁸⁴ εφαρμόζοντας υψηλές θερμοκρασίες προκειμένου να επιτευχθεί η αντικατάσταση των

ατόμων O με τα άτομα S. Σε αντίθεση, η εισχώρηση ατόμων βορίου στο πλέγμα του γραφενίου το οποίο έχει λιγότερα ηλεκτρόνια από τον άνθρακα, οδηγεί σε doping p-τύπου (B-doped γραφένιο).⁸⁵ Το B-doped γραφένιο λειτουργεί ως ημιαγωγός, ενώ το doping με άτομα βορίου μπορεί να συμβεί με διάφορους τρόπους, όπως με εκκένωση τόξου από ηλεκτρόδια γραφίτη, παρουσία H₂, He και B₂H₆.⁸⁵

1.5 Διχαλκογενίδια μετάλλων μετάπτωσης

Τα διχαλκογενίδια μετάλλων μετάπτωσης είναι μια κατηγορία υλικών που έχει συγκεντρώσει ιδιαίτερη προσοχή τα τελευταία χρόνια λόγω του ανισοτροπικού τους χαρακτήρα και της πληθώρας των εφαρμογών τους. Είναι γεγονός ότι σε ένα υλικό, εκτός από τη σύσταση και τη διάταξη των ατόμων του, καθοριστικό ρόλο στις ιδιότητές του παίζουν και οι διαστάσεις του. Μια τρανταχτή απόδειξη του τελευταίου είναι το γραφένιο, το οποίο παρουσιάζει εξαιρετικές ιδιότητες, οι οποίες απουσιάζουν από τον γραφίτη.⁸⁶⁻⁸⁸ Έπειτα από την απομόνωση φύλων γραφενίου από γραφίτη με μηχανική αποφλοίωση το 2004, ακολούθησε σημαντική πρόοδος στη μελέτη των τεχνικών παρασκευής του και στην απομόνωση πολύ λεπτών φύλων. Το γεγονός αυτό άνοιξε το δρόμο στην εξερεύνηση και άλλων δισδιάστατων υλικών.⁸⁹⁻⁹²

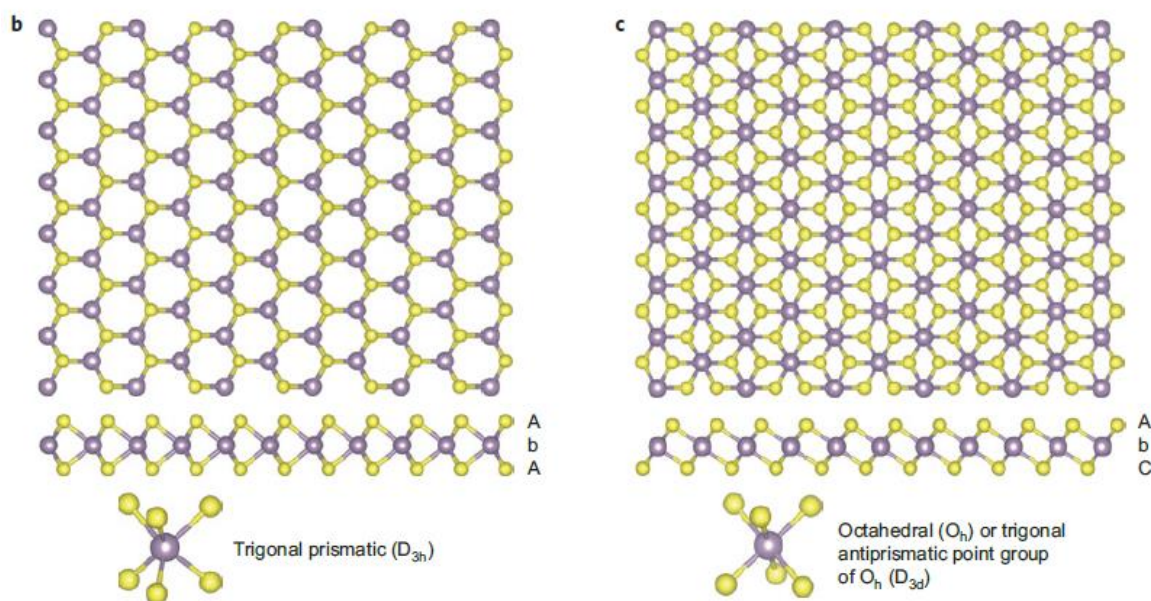
Το γραφένιο παρόλο που έχει μεγάλο ενδιαφέρον λόγω των ιδιοτήτων του και των πιθανών τεχνολογικών εφαρμογών του, είναι χημικά αδρανές και χρειάζεται να τροποποιηθεί με κατάλληλες λειτουργικές ομάδες, το οποίο πολλές φορές οδηγεί στο να χάσει κάποιες από τις αρχικές του ιδιότητες.⁹¹ Σε αντίθεση, τα διχαλκογενίδια μετάλλων μετάπτωσης, τα οποία θεωρούνται τα ανόργανα ανάλογα του γραφενίου, προσφέρουν δυνατότητες εκμετάλλευσης στην έρευνα αλλά και στο κομμάτι της τεχνολογίας σε διάφορους τομείς, όπως κατάλυση, αποθήκευση ενέργειας, ανιχνευτές και ηλεκτρονικές συσκευές. Τα διχαλκογενίδια μετάλλων μετάπτωσης (TMDs) με χημικό τύπο MX₂, αποτελούνται από τουλάχιστον ένα στοιχείο μετάπτωσης (M), συνήθως από τις ομάδες 4 (Ti, Zr, Hf κ.τ.λ.), 5 (V, Nb ή Ta κ.τ.λ.) και 6 (Mo, W), και από τουλάχιστον ένα χαλκογόνο (X) όπως S, Se ή/και Te (Εικόνα 4a). Στις περιπτώσεις των Co, Rh, Ir και Ni, μπορούν να σχηματιστούν φυλλώδεις δομές, αλλά αυτό δεν συμβαίνει πάντα. Γενικά, τα χαλκογενίδια των μετάλλων μετάπτωσης αποτελούνται από τουλάχιστον ένα ηλεκτροθετικό στοιχείο και ένα ανιόν χαλκογόνου. Επιπλέον, όταν απαρτίζονται από μέταλλα μετάπτωσης των ομάδων 4-7 σχηματίζουν κυρίως φυλλώδεις δομές, όπως και ο γραφίτης, το οποίο οδηγεί σε ισχυρή ανισοτροπία των ηλεκτρικών και χημικών

ιδιοτήτων τους.⁹² Αντίθετα, όταν συμμετέχουν οι ομάδες 8-10 σχηματίζονται συνήθως μη φυλλώδεις δομές.

a

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo

MX_2
 M = Transition metal
 X = Chalcogen



Εικόνα 4. (a) Τα μέταλλα μετάπτωσης και τα χαλκογόνα τονίζονται στον περιοδικό πίνακα. Εγκάρσια οπτική ενός μονού φύλλου TMD με (b) τριγωνική και (c) οκταεδρική γεωμετρία. Με μωβ απεικονίζονται τα άτομα των μετάλλων, ενώ με κίτρινο τα χαλκογόνα. Τα AbA και AbC αντιπροσωπεύουν την ακολουθία στοίβαξης, ενώ με κεφαλαία συμβολίζονται τα μέταλλα και με μικρά τα χαλκογόνα.⁹³

Τα TMDs σχηματίζουν έναν εξαγωγικό κρύσταλλο με φυλλώδεις δομές «σάντουιτς», της μορφής X-M-X, όπου M είναι οι στρώσεις ατόμων του μετάλλου και X οι στρώσεις των χαλκογόνων. Έτσι, σχηματίζεται μια ζιγκ-ζαγκ δομή τριών στρώσεων, όπου ένα άτομο M ενώνεται με 6 γειτονικά X άτομα. Το πάχος ενός φύλλου είναι 6~7 Å και τα άτομα M-X συνδέονται μέσα στην ίδια στρώση κυρίως με ομοιοπολικούς δεσμούς. Οι ασθενείς δυνάμεις van der Waals που συγκρατούν τα άτομα ανάμεσα στις στρώσεις,

μπορούν να παρακαμφθούν για να απομονωθούν μονοστοιβαδικά ή ολιγοστοιβαδικά φύλλα.

Τα άτομα των μετάλλων «δίνουν» τέσσερα ηλεκτρόνια για να σχηματίσουν δεσμούς με τα χαλκογόνα, έτσι ώστε το μέταλλο και το χαλκογόνο να έχουν οξειδωτικές καταστάσεις +4 και -2 αντίστοιχα. Τα μονήρη ηλεκτρόνια των χαλκογόνων που τερματίζουν στην επιφάνεια των στρώσεων καθιστούν αυτές τις στρώσεις σταθερές και αδρανείς σε περιβαλλοντικές αντιδράσεις. Επιπλέον, το μήκος του δεσμού μετάλλου-μετάλλου ποικίλει από 3.15 Å και 4.03 Å, ανάλογα με το μέταλλο και το ιόν του χαλκογόνου.

Η γεωμετρία των TMDs μπορεί να είναι είτε πρισματική τριγωνική (D_{3h}) ή οκταεδρική (D_{3d}) (συνήθως παραμορφωμένη και πολλές φορές αναφέρεται ως τριγωνική αντιπρισματική) (Εικόνα 4b, c). Ανάλογα με τον συνδυασμό μετάλλου-χαλκογόνου, μια από τις δύο φάσεις ευνοείται θερμοδυναμικά.

Σε αντίθεση με τον γραφίτη, τα TMDs βάσης σχηματίζουν ποικίλες πολυμορφές με διάφορους πολυτύπους (συγκεκριμένη μορφή πολυμορφισμού). Ένα μονό φύλλο MX_2 , το οποίο περιέχει τρεις στρώσεις ατόμων (M-X-M), μπορεί να εμφανίζει μια από τις δύο φάσεις. Οι φάσεις οι οποίες συναντώνται συνήθως είναι οι 1T (τριγωνική), 2H (εξαγωνική) και 3R (ρομβοεδρική γεωμετρία), ενώ οι αριθμοί αναπαριστούν τον αριθμό των X-M-X μονάδων στη μοναδιαία κυψελίδα (αριθμός των στρώσεων στην ακολουθία των στοιβάδων). Τα μονά φύλλα των TMDs παρουσιάζουν μόνο την τριγωνική πρισματική και την οκταεδρική γεωμετρία.

Οι ιδιότητες των υλικών βάσης των TMDs ποικίλλουν. Για παράδειγμα μπορούν να είναι μονωτές όπως το HfS_2 , ημιαγωγοί όπως τα MoS_2 και WS_2 , ημιμέταλλα όπως τα WTe_2 και $TiSe_2$ και μέταλλα όπως τα NbS_2 και VSe_2 .⁹³ Κάποια υλικά βάσης όπως τα $NbSe_2$ και TaS_2 παρουσιάζουν φαινόμενα που σχετίζονται με χαμηλές θερμοκρασίες, όπως υπεραγωγιμότητα, charge density wave-CDW (περιοδική διαταραχή του κρυσταλλικού πλέγματος) και μετάβαση Mott (μετάβαση από μεταλλική σε μη μεταλλική φάση).^{92,94,95}

Τα TMDs έχουν τη δυνατότητα να διατηρούν - αν όχι πλήρως, σε πολύ μεγάλο βαθμό - τις αρχικές τους ιδιότητες όταν αποφλοιωθούν σε μονά ή λίγα φύλλα και μπορούν και αποκτούν επιπλέον νέα χαρακτηριστικά λόγω του μεγέθους τους (confinement effect).⁹⁶⁻

⁹⁹ Για παράδειγμα, σε πολλά ημιαγώγιμα TMDs συμβαίνει μετάβαση από το έμμεσο ενεργειακό διάκενο (band gap) στο υλικό βάσης, σε άμεσο ενεργειακό διάκενο στο μονό φύλλο. Για παράδειγμα, το μονό φύλλο του διθειούχου μολυβδαινίου (MoS_2) επιδεικνύει άμεσο ενεργειακό διάκενο 1.8 eV, ενώ το υλικό βάσης επιδεικνύει έμμεσο ενεργειακό

διάκενο με τιμή 1.3 eV. Αυτή η μετάβαση από το έμμεσο στο άμεσο ενεργειακό χάσμα συνοδεύεται και από την αύξηση στη φωτοφοταύγεια των αποφλοιωμένων μονών φύλλων MoS₂, MoSe₂, WS₂ και WSe₂, ενώ στα λίγα φύλλα μπορεί να παρατηρηθεί εκπομπή μικρής έντασης.^{88,100-102}

Η ηλεκτρονική δομή των TMDs εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη συμμετρία που επιδεικνύουν και τη διαμόρφωση των ηλεκτρονίων της στοιβάδας σθένους. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να καθορίζονται ακολούθως οι ηλεκτρονικές και μαγνητικές ιδιότητες των TMDs όπως συνοψίζονται στον Πίνακα 1. Και στις δυο φάσεις (μεταλλική και ημιαγώγιμη) τα μη δεσμικά *d* τροχιακά των TMDs βρίσκονται μεταξύ των δεσμικών (σ) και αντιδεσμικών (σ^*) τροχιακών μεταξύ των δεσμών M–X. Η οκταεδρική γεωμετρία των TMDs σχηματίζει τα παρακάτω εκφυλισμένα τροχιακά d_{z^2, x^2-y^2} (e_g) και $d_{yz, xz, xy}$ (t_{2g}), τα οποία φιλοξενούν τα ηλεκτρόνια των *d* τροχιακών (το πολύ 6 ηλεκτρόνια για τα TMDs που σχηματίζονται από μέταλλα της ομάδας 10). Από την άλλη, τα ηλεκτρόνια των *d* τροχιακών των TMDs με τριγωνική πρισματική γεωμετρία σχηματίζουν τις παρακάτω ομάδες τροχιακών: d_z^2 (a_1), $d_{x^2-y^2, xy}$ (e) και $d_{xz, yz}$ (e') με μεγάλο διάκενο (~1 eV) μεταξύ των δυο πρώτων ομάδων των τροχιακών.

Πίνακας 1. Ιδιότητες των TMDs.

	-S ₂	-Se ₂	-Te ₂
	Ηλεκτρονιακά χαρακτηριστικά	Ηλεκτρονιακά χαρακτηριστικά	Ηλεκτρονιακά χαρακτηριστικά
Nb	Μέταλλα, ημιαγωγοί CDW	Μέταλλα, ημιαγωγοί	Μέταλλα
Ta	Μέταλλα, ημιαγωγοί CDW	Μέταλλα, ημιαγωγοί	Μέταλλα
Mo	Ημιαγωγοί 1L: 1.8 eV Bulk: 1.2 eV	Ημιαγωγοί 1L: 1.5 eV Bulk: 1.1 eV	Ημιαγωγοί 1L: 1.1 eV Bulk: 1.0 eV
W	Ημιαγωγοί 1L: 1.9 eV Bulk: 1.4 eV	Ημιαγωγοί 1L: 1.7 eV Bulk: 1.2 eV	Ημιαγωγοί 1L: 1.1 eV

Για τα ημιαγώγιμα υλικά αναφέρονται οι τιμές των ενεργειακών διακενων για τα υλικά βάσης (bulk) και για τα μονά φύλλα (1L).

1.5.1 Ιδιότητες των TMDs

Το γραφένιο παρόλο που κατέχει εξαιρετική κινητικότητα ηλεκτρονίων, έχει περιορισμένες εφαρμογές στο πεδίο των τρανζίστορ λόγω της έλλειψης ενεργειακού χάσματος. Γι'αυτό τον λόγο, στα 2D υλικά είναι ιδιαίτερα επιθυμητή η ύπαρξη του τελευταίου. Τα περισσότερα μονά ημιαγώγιμα φύλλα των 2D TMDs επιδεικνύουν άμεσο ενεργειακό χάσμα, ενώ τα υλικά βάσης έμμεσο, εκτός από κάποιες εξαιρέσεις (GaSe και ReS₂). Στα περισσότερα MX₂ συνυπάρχουν η μεταλλική και η ημιαγώγιμη φάση, με τη δεύτερη να είναι σταθερή σε θερμοκρασία δωματίου.¹⁰³ Η μεταλλική φάση που προκύπτει από χημική αποφλοίωση για το MoS₂ επιδεικνύει 10⁷ φορές μεγαλύτερη αγωγιμότητα από την ημιαγώγιμη.¹⁰⁴ Επιπλέον, τα διχαλκογενίδια των Ti, Cr, Ni, Zn, Nb και Ta επιδεικνύουν μόνο μεταλλικά χαρακτηριστικά.¹⁰⁵

Τα περισσότερα MX₂ είναι απαλλαγμένα από ελεύθερες ρίζες (dangling bonds) και κάποια από αυτά επιδεικνύουν υψηλή κινητικότητα ανάλογα με το υπόστρωμα στο οποίο μπορούν να τοποθετηθούν ή τις μεταλλικές επαφές. Για παράδειγμα, το MoS₂ εμφανίζει κινητικότητα ηλεκτρονίων 700 cm² V⁻¹ s⁻¹ σε υπόστρωμα SiO₂/Si με επαφή σκανδίου, ενώ η κινητικότητά του στο υπόστρωμα BN/Si σε θερμοκρασία δωματίου είναι 30-151 cm² V⁻¹ s⁻¹.^{106,107}

Εκτός από την εξαιρετική ηλεκτρική αγωγιμότητα, τα TMDs παρουσιάζουν μηχανικές ιδιότητες παρόμοιες με εκείνες του γραφενίου, όπως ευελιξία και δύναμη. Για παράδειγμα, τα φύλλα MoS₂ παρουσιάζουν υψηλή τιμή Young's modulus (E) ~0.33 ± 0.07 TPa, ενώ τα μονό φύλλο MoS₂ παρουσιάζει E ίση με 270 ± 100 GPa.¹⁰⁸ Αυτή η τιμή μπορεί να αποδοθεί στην απουσία ατελειών στις συστάδες, στην υψηλή κρυσταλλικότητα αλλά και στην έλλειψη ατελειών στο πλέγμα των λεπτών σε ατομικό επίπεδο φύλλων των TMDs. Αξίζει να σημειωθεί πως η τιμή E του μονού φύλλου του MoS₂ είναι κατά πολύ μεγαλύτερη από την αντίστοιχη τιμή για το ανοξειδωτο ασάλι (204 GPa) και για το οξειδίο του γραφενίου (207 GPa).¹⁰⁹

1.5.2 Διδειούχο μολυβδαίνιο (MoS₂)

Το MoS₂ μαζί με το WS₂ έχουν μελετηθεί περισσότερο από τα TMDs. Όπως έχει ήδη αναφερθεί το MoS₂, παρουσιάζει δυο πολυμορφισμούς ανάλογα με τον τρόπο σύνθεσής του, τον οκταεδρικό 1T-MoS₂, ο οποίος έχει μεταλλικό χαρακτήρα και τον τριγωνικό πρισματικό 2H-MoS₂ ο οποίος επιδεικνύει ημιαγώγιμα χαρακτηριστικά. Στην 2H-MoS₂ φάση, τα 2 ηλεκτρόνια του d τροχιακού συμπληρώνουν ανά ζεύγη το μη δεσμικό τροχιακό (a₁) και ως εκ τούτου το 2H-MoS₂ παρουσιάζει ημιαγώγιμα

χαρακτηριστικά με μεγάλο ενεργειακό χάσμα. Σε αντίθεση, στην περίπτωση του 1T-MoS₂ τα 2 ηλεκτρόνια δεν γεμίζουν πλήρως τα t_{2g} τροχιακά, γι' αυτό και το 1T-MoS₂ συμπεριφέρεται ως μονωτής. Το 2H-MoS₂ είναι θερμοδυναμικά σταθερό, σε αντίθεση με το 1T-MoS₂ που είναι ασταθές και ως εκ τούτου το MoS₂ υπάρχει στη φύση στον 2H πολυμορφισμό εκτός και αν υπάρξει αλλαγή στην κατανομή των ηλεκτρονίων σθένους. Πιο συγκεκριμένα, κατά τη χημική αποφλοίωση του ημιαγωγικού υλικού βάσης με τη χρήση οργανομεταλλικών ενώσεων λιθίου επέρχεται αλλαγή φάσης σε 1T-MoS₂. Υπεύθυνη για αυτή την μετάβαση είναι η αλλαγή στην κατανομή των ηλεκτρονίων σθένους λόγω της μεταφοράς φορτίου που προκαλείται από την παρεμβολή του λιθίου στο πλέγμα του MoS₂.¹¹⁰ Στην αντίστροφη περίπτωση, το 1T-MoS₂ με ανόπτηση στους 300 °C υπόκειται σε μη αναστρέψιμη μετάβαση στην 2H-MoS₂ φάση, το οποίο μπορεί να επιβεβαιωθεί με την εκπομπή φωτοφωταύγειας, καθώς η τελευταία απουσιάζει στη μεταλλική φάση των μονών φύλλων.¹¹¹ Επιπλέον, η ύπαρξη ελεύθερων ριζών στις άκρες του πλέγματος του MoS₂ καθώς και τα ελαττώματα στο πλέγμα μπορούν να επιφέρουν τοπικές αλλαγές στη χημεία της επιφάνειας. Για παράδειγμα, τα μη κορεσμένα άτομα θείου που βρίσκονται στις άκρες μπορούν να δεσμευτούν με άτομα υδρογόνου και για αυτό το MoS₂ επιδεικνύει καταλυτικές ιδιότητες για την παραγωγή υδρογόνου.

1.5.3 Ιδιότητες και εφαρμογές του MoS₂

Οπτικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες

Αρχικά, οι εφαρμογές του MoS₂ επικεντρώθηκαν στη χρήση του ως στεγνού λιπαντικού λόγω του ότι είναι χημικά αδρανές και λόγω των ασθενών αλληλεπιδράσεων στις ενδιάμεσες στρώσεις των φύλλων του. Αργότερα, όσο αναπτύχθηκαν οι μέθοδοι αποφλοίωσής του και πραγματοποιήθηκε η απομόνωση μονού φύλλου ανακαλύφθηκαν νέα εκπληκτικά χαρακτηριστικά για το MoS₂ και επεκτάθηκαν οι εφαρμογές του. Μια από τις πιο ελκυστικές ιδιότητές του είναι το άμεσο ενεργειακό χάσμα για το μονό φύλλο του 2H-MoS₂. Το μεγάλο ενεργειακό χάσμα, μαζί με την υψηλή κινητικότητα ηλεκτρονίων και την υψηλή αναλογία ενεργοποίησης/απενεργοποίησης ρεύματος (current on/off ratio)¹¹² οδήγησαν τις έρευνες στη μελέτη και παρασκευή οπτικών και οπτοηλεκτρονικών συσκευών ως εναλλακτική πρόταση για την αδυναμία του γραφενίου λόγω του μηδενικού ενεργειακού του χάσματος. Το ενεργειακό χάσμα στο μονό φύλλο του 2H-MoS₂ επιφέρει ενίσχυση στην οπτική απορρόφηση, στη φωτοφωταύγεια και στην κβαντική απόδοση (quantum yield) σε σύγκριση με το υλικό βάσης. Επιπλέον, το 2H-MoS₂ επιδεικνύει ιδιαίτερη σταθερότητα στη φωτο-διάβρωση, εξαιτίας των αντιδραστικών τροχιακών στην κορυφή της ζώνης σθένους.¹¹³ Όλα αυτά τα

χαρακτηριστικά καθιστούν τα φύλλα 2H-MoS₂ πολύ πιο ελκυστικά σε σχέση με το υλικό βάσης MoS₂, αλλά και σε σχέση με άλλους ημιαγωγούς, όπως το θειούχο κάδμιο (CdS) και το διοξείδιο του τιτανίου (TiO₂), για φωτοχημικές εφαρμογές όπως οπτικούς ανιχνευτές, ηλιακά και φωτοηλεκτροχημικά κελιά. Το 1T-MoS₂ λόγω του μεταλλικού του χαρακτήρα δεν επιδεικνύει ιδιότητες φωτοφωταύγειας.¹¹¹ Αντ' αυτού, είναι υδρόφιλο, παρουσιάζει 10⁷ μεγαλύτερη αγωγιμότητα σε σχέση με το 2H-MoS₂ και καθιστά εύκολη την παρεμβολή με διάφορα κατιόντα.^{89,110,111} Αυτά τα χαρακτηριστικά καθιστούν το 1T-MoS₂ κατάλληλο για εφαρμογές αποθήκευσης ενέργειας και ηλιακές γεννήτριες καυσίμων.¹¹⁰

Εφαρμογές στην κατάλυση

Το MoS₂ έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως ως καταλύτης στην υδρογονοαποθείωση στη βιομηχανία του πετρελαίου για την απομάκρυνση προσμίξεων πετρελαίου και στην ελάττωση των εκπομπών του διοξειδίου του θείου. Επιπλέον, το MoS₂ έχει επιδείξει υποσχόμενες αποδόσεις ως καταλύτης στην ηλεκτροχημική και φωτοηλεκτροχημική παραγωγή υδρογόνου (hydrogen evolution reaction-HER).¹¹⁴⁻¹¹⁶ Θεωρητικές αλλά και πειραματικές μελέτες συμπέραναν πως η παραγωγή υδρογόνου συμβαίνει κυρίως στις άκρες του MoS₂, ενώ το πλέγμα παραμένει κατά κανόνα ανενεργό.¹¹⁴ Ως εκ τούτου, τα φύλλα MoS₂ παρουσιάζουν πολύ καλύτερες αποδόσεις σε σχέση με το υλικό βάσης, λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειάς τους και των πολλών εκτεθειμένων ενεργών καταλυτικών κέντρων τους. Τα 1T-MoS₂ που προέρχονται από χημική αποφλοίωση έχουν παρουσιάσει καλύτερα αποτελέσματα στην παραγωγή υδρογόνου σε σύγκριση με το 2H-MoS₂, λόγω της εύκολης κινητικότητας των ηλεκτρονίων, της εξαιρετικής τους αγωγιμότητας και λόγω της συμμετοχής στην κατάλυση των ατόμων θείου που βρίσκονται όχι μόνο στις άκρες αλλά και στο πλέγμα. Παρόλα αυτά, το 1T-MoS₂ είναι θερμοδυναμικά ασταθές και μπορεί να μεταβεί στην ημιαγώγιμη φάση με την εφαρμογή μέτριων-υψηλών θερμοκρασιών.

1.5.4 Τρόποι παρασκευής διχαλκογενιδίων μετάλλων μετάπτωσης

Μέθοδοι από πάνω προς τα κάτω (Top down)

Μηχανική αποφλοίωση

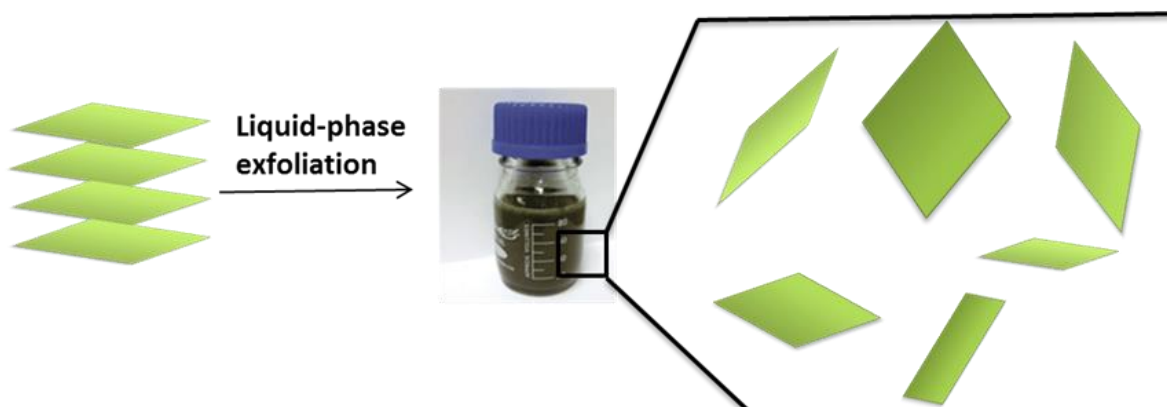
Ακολουθώντας τη μέθοδο της μηχανικής αποφλοίωσης, με την οποία απομονώθηκε για πρώτη φορά το γραφένιο, λεπτές νιφάδες TMDs σε ατομικό επίπεδο μπορούν να αποφλοιωθούν από το υλικό βάσης.^{90,103,111,117} Με τη μέθοδο της μηχανικής αποφλοίωσης μπορούμε να έχουμε μονοκρυσταλλικές νιφάδες υψηλής καθαρότητας. Τα μειονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι ότι δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μεγάλη

κλίμακα και δεν μπορούν να παραχθούν ομοιογενείς νιφάδες σε πάχος και μέγεθος. Για αυτούς τους λόγους, τα TMDs που έχουν προκύψει με τον τρόπο αυτό έχουν χρησιμοποιηθεί μόνο για ερευνητικούς σκοπούς.¹¹⁸ Πρόσφατα, χρησιμοποιήθηκε συγκεντρωμένη δέσμη λέιζερ για να παραχθεί μονοστρωματικό MoS₂ από το υλικό βάσης. Η μέθοδος της θερμικής εκτομής (thermal ablation) δεν μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί σε μεγάλη κλίμακα, λόγω του πλέγματος σάρωσης.¹¹⁹

Αποφλοιώση σε υγρή φάση

Μια υποσχόμενη μέθοδος που δίνει μεγάλες ποσότητες φύλλων TMDs είναι η αποφλοιώση σε υγρή φάση (Σχήμα 7). Η μέθοδος αποφλοιώσης σε υγρή φάση δίνει δισδιάστατα υλικά με πλευρικά μεγέθη 100 nm – 100 μm και πάχος από 1-10 φύλλα και προσφέρει τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί κάποιος συγκεκριμένος διαλύτης ώστε να παρασκευαστούν TMDs έχοντας αρκετές ατέλειες στο πλέγμα τους ή και καθόλου. Πιο συγκεκριμένα, η μέθοδος αποφλοιώσης με ιονική παρεμβολή (ionic intercalation) είναι μια αρκετά διαδεδομένη μέθοδος για την παρασκευή φύλλων MoS₂, η οποία περιλαμβάνει την ανάμειξη TMDs βάσης σε σκόνη, σε ένα διάλυμα που περιέχει κάποια οργανομεταλλική ένωση λιθίου, όπως το βουτυλολίθιο, ώστε τα ιόντα να παρεμβληθούν στο μίγμα.^{111,120} Το λίθιο παρεμβάλλεται ανάμεσα στις στρώσεις του TMDs προκαλώντας μεταφορά φορτίου, καθώς ηλεκτρόνια μεταφέρονται από το λίθιο στα *d* τροχιακά του μολυβδαινίου. Όταν, το μίγμα εκτεθεί σε νερό αντιδρά έντονα με το λίθιο που βρίσκεται ανάμεσα στις στρώσεις, ενώ η παραγωγή αερίου H₂ οδηγεί στον διαχωρισμό των στρώσεων. Στα αρνητικά αυτής της μεθόδου είναι ότι το αποφλοιωμένο υλικό διαφέρει τόσο στη δομή όσο και ηλεκτρονικά από το υλικό βάσης. Η παρεμβολή των ατόμων λιθίου αλλάζει την κατανομή των ηλεκτρονίων στη ζώνη σθένους και αλλάζοντας ακολούθως τη συμμετρία του Mo. Έτσι τα αποφλοιωμένα φύλλα MoS₂ παρουσιάζουν μεταλλικές ιδιότητες σε σύγκριση με το ημιαγώγιμο υλικό βάσης, καθώς η γεωμετρία των ατόμων του Mo αλλάζει από τριγωνική πρισματική (2H-MoS₂) σε οκταεδρική (1T-MoS₂). Αυτό μπορεί να αντιστραφεί θερμαίνοντας τα 1T-MoS₂ στους 300 °C καθώς έτσι μπορεί να αλλάξει ξανά η γεωμετρία των ατόμων Mo και να επανέλθει η ημιαγώγιμη φάση.¹¹¹ Η μέθοδος αυτή έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς για τα TMDs, όπως για τα MoS₂, WS₂, MoSe₂ και MoTe₂. Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα της ιονικής αποφλοιώσης είναι η μεγάλη απόδοση σε μονά φύλλα, κάτι που είναι απαραίτητο για τις ηλεκτρονικές και φωτονικές εφαρμογές. Παρόλα αυτά, η αναφλεξιμότητα των οργανομεταλλικών ενώσεων που περιέχουν λίθιο σε συνθήκες δωματίου, η αδρανής ατμόσφαιρα που απαιτείται και οι διαδικασίες που χρειάζονται για

να επανέλθει η ημιαγώγιμη φάση όταν είναι απαραίτητο, καθιστούν την αποφλοίωση με ιονική παρεμβολή ακατάλληλη για την ασφαλή και αποτελεσματική αύξηση της κλίμακας παραγωγής φύλλων TMDs.



Σχήμα 7. Σχηματική αναπαράσταση της υγρής αποφλοίωσης των TMDs.

Μια άλλη μέθοδος υγρής αποφλοίωσης που χρησιμοποιείται συχνά για την απόκτηση φύλλων TMDs είναι η εφαρμογή υπερήχων.^{121,122} Η υγρή αποφλοίωση απαιτεί υψηλή ενέργεια κατά την κατεργασία με υπερήχους για να σπάσει τις στρώσεις σε μικρότερα κομμάτια, εισάγοντας επιπλέον ατέλειες στο πλέγμα των TMDs. Η ενέργεια που απαιτείται για να αποφλοιωθούν οι φυλλώδεις κρύσταλλοι είναι ανάλογη της επιφανειακής ενέργειας, δηλαδή της ενέργειας που απαιτείται για να απομονωθεί ένα μόνο φύλλο από τον κρύσταλλο διαιρούμενη με την διπλάσια επιφάνεια του φύλλου. Γενικά, η ποσότητα των φύλλων που παράγονται αυξάνεται όταν η τιμή της ειδικής επιφάνειας του διαλύτη είναι παρόμοια με εκείνη του υλικού βάσης.¹²¹ Έτσι, οι κοινοί οργανικοί διαλύτες που έχουν δείξει καλύτερα αποτελέσματα για την αποφλοίωση με υπερήχους για τα MoS_2 και WS_2 και έχουν δώσει σταθερές διασπορές είναι το NMP, το DMF, το διμεθυλικό σουλφοξείδιο (DMSO) και η ισοπροπυλική αλκοόλη (IPA).¹²¹ Επιπλέον, το NMP, το οποίο χρησιμοποιείται περισσότερο για την αποφλοίωση του MoS_2 αλλά και του γραφενίου, λόγω της υποβάθμισης που υφίσταται κατά την εφαρμογή των υπερήχων μπορεί να επηρεάσει την ποιότητα του αποφλοιωμένου υλικού.¹²³ Η αποφλοίωση με υπέρηχους δίνει νιφάδες μερικών νανομέτρων, καθώς ο διαλύτης «περνά» ανάμεσα από τις στρώσεις των TMDs αποδυναμώνοντας τις δυνάμεις van der Waals που κρατούν τα φύλλα συζευγμένα μεταξύ τους. Τα αποφλοιωμένα νανοφύλλα αντιστέκονται στην ανασυσσωμάτωση λόγω της διαλυτότητάς τους ή λόγω της στερικής ή ηλεκτροστατικής απώθησης εξαιτίας της προσρόφησης των μορίων στο διάλυμα. Μετά τη διαδικασία της αποφλοίωσης, το υλικό

συλλέγεται με φυγοκέντρωση. Με αυτό τον τρόπο απομακρύνεται το υλικό που δεν έχει αποφλοιωθεί και επιτρέπεται ταυτόχρονα η επιλογή της συλλογής υλικού με το επιθυμητό μέγεθος.

Επιπρόσθετα, η αποφλοίωση των TMDs στο νερό εξακολουθεί να είναι δύσκολη και γι'αυτό απαιτείται η χρήση διάφορων επιφανειοδραστικών ουσιών.¹²²

Συνολικά, η υγρή αποφλοίωση με υπερήχους αποτελεί μια φθηνή μέθοδο αποφλοίωσης, η οποία δίνει μεγάλες ποσότητες TMDs συνήθως λίγων φύλλων αλλά και μονών. Παρόλα αυτά, οι υψηλές ενέργειες που απαιτούνται αλλά και οι μεγάλοι χρόνοι που είναι απαραίτητοι πολλές φορές ανάλογα με τον διαλύτη που έχει επιλεγεί, οδηγούν στη δημιουργία ατελειών στο πλέγμα των αποφλοιωμένων υλικών.

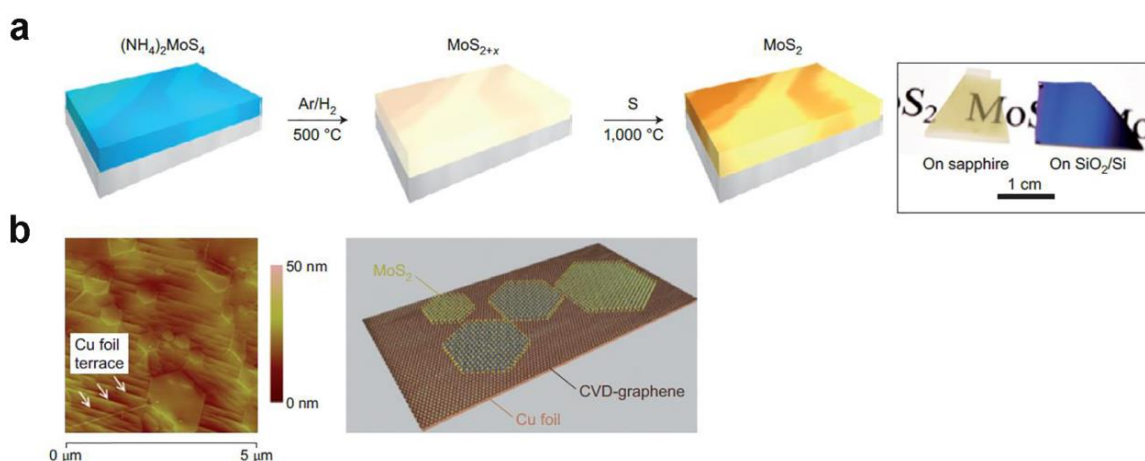
Αποφλοίωση με χλωροσουλφονικό οξύ

Η μέθοδος αποφλοίωσης με χλωροσουλφονικό οξύ αποτελεί μια καλή επιλογή στη μέθοδο αποφλοίωσης με βουτυλολίθιο καθώς δεν μεταβάλλει την ημιαγώγιμη φάση των TMDs.¹²⁴ Κατά την αποφλοίωση των TMDs το χλωροσουλφονικό οξύ παρεμβάλλεται στις στρώσεις των TMDs, ενώ τα άτομα θείου των TMDs δρουν ως ασθενείς βάσεις που μπορεί να πρωτονιωθούν με το χλωροσουλφονικό οξύ χωρίς όμως να οξειδωθούν. Η πρωτονίωση είναι το πρώτο βήμα για την αποφλοίωση των TMDs καθώς οι απωστικές ηλεκτροστατικές δυνάμεις μπορούν να διαχωρίσουν τα φύλλα των TMDs. Στη συνέχεια, η αποπρωτονίωση μπορεί να λάβει χώρα παρουσία κάποιας βάσης όπως το νερό, το οποίο αντιδρά με το οξύ, παράγοντας θειικό οξύ και αέριο υδροχλώριο, προκαλώντας την περαιτέρω αποφλοίωση λίγων ή και μονών φύλλων TMDs. Η αποφλοίωση με χλωροσουλφονικό οξύ οδηγεί σε καλής ποιότητας φύλλα TMDs, όπου οι ατέλειες εντοπίζονται στις άκρες ενώ διατηρείται ο ημιαγώγιμος χαρακτήρας τους. Συγκεκριμένα, λόγω της ήπιας κατεργασίας με υπερήχους που χρησιμοποιείται δεν δημιουργούνται ατέλειες στο πλέγμα, σε αντίθεση με την αποφλοίωση υγρής φάσης όπου η κατεργασία με υπέρηχους απαιτεί μεγαλύτερους χρόνους.

Μέθοδοι από κάτω προς τα πάνω (Bottom-up)

Για το γραφένιο έχει αναφερθεί η σύνθεση με χημική εναπόθεση ατμών (CVD), η οποία παρέχει τη δυνατότητα μεταφοράς σε άλλα υποστρώματα. Κατά τον ίδιο τρόπο έχουν αναφερθεί CVD μέθοδοι για την παραγωγή λεπτών φύλλων MoS₂. Συγκεκριμένα, λεπτά φύλλα σε ατομικό επίπεδο έχουν αναπτυχθεί σε διάφορες μονωτικές επιφάνειες,¹²⁵⁻¹²⁷ χρησιμοποιώντας στερεές πρόδρομες ενώσεις, οι οποίες θερμαίνονται σε υψηλές θερμοκρασίες. Για παράδειγμα, υποστρώματα πυριτίου ή ζαφειρίου, αφού

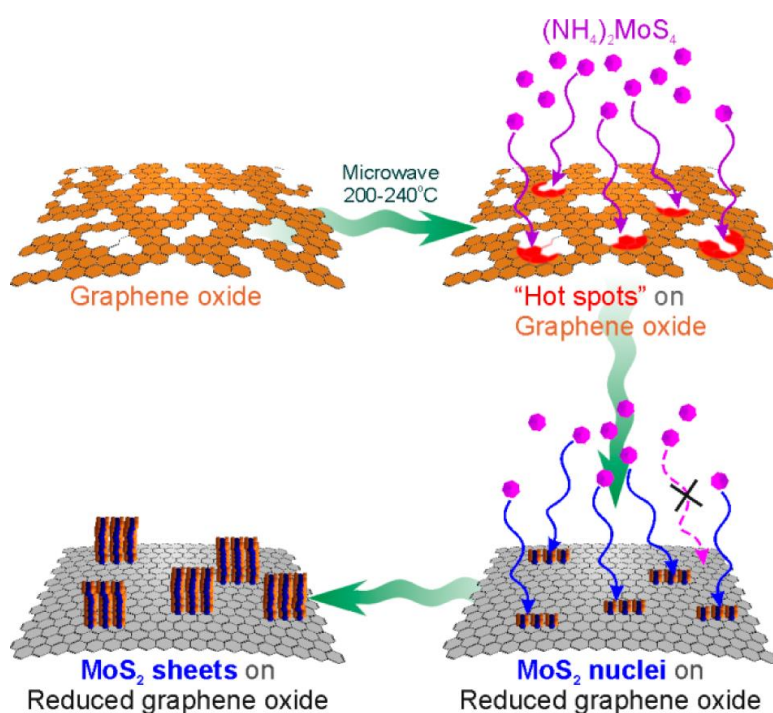
εμβαπτίστηκαν σε διάλυμα $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$, θερμάνθηκαν για τη μετατροπή της ανόργανης ένωσης σε MoS_2 (Εικόνα 5a).¹²⁵ Σε άλλο παράδειγμα, έχει αναφερθεί η παρασκευή μονών φύλλων MoS_2 με εξάχνωση από σκόνες θείου και τριοξείδιο του μολυβδαινίου (MoO_3) σε υποστρώματα γραφενίου, όπως φαίνεται στην Εικόνα 5b.¹²⁸ Η μέθοδος CVD αποτελεί την πιο διαδεδομένη bottom-up προσέγγιση για την παρασκευή μονών φύλλων TMDs μεγάλης επιφάνειας, ενώ το πάχος του φιλμ εξαρτάται από την αρχική συγκέντρωση ή το πάχος της πρόδρομης ένωσης. Παρόλα αυτά, ο ακριβής έλεγχος της επιφάνειας, αλλά και του αριθμού των φύλλων, είναι πολλές φορές δύσκολο να ελεγχθεί. Τα μεγαλύτερα μειονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι πως είναι αρκετά περίπλοκη και χρησιμοποιούνται αρκετά υψηλές θερμοκρασίες. Επιπλέον, οι παραγόμενες ποσότητες φύλλων TMDs είναι μικρές ώστε να μπορέσουν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές.



Εικόνα 5. Χημική εναπόθεση ατμών για την παρασκευή MoS_2 . (a) Σχηματική αναπαράσταση εναπόθεσης στρώματος MoS_2 με θερμόλυση σε δυο βήματα σε υποστρώματα πυριτίου και ζαφειριού.¹²⁵ (b) Επιταξιακή ανάπτυξη νανοφύλλων MoS_2 σε υποστρώματα γραφενίου/πυριτίου.¹²⁸

Ένας άλλος τρόπος παρασκευής TMDs χρησιμοποιώντας bottom-up προσέγγιση, είναι με τη βοήθεια αυτόκλειστου φούρνου. Για παράδειγμα, έχει αναφερθεί η σύνθεση MoS_2 ¹²⁹ και MoSe_2 ¹³⁰ σε αυτόκλειστο φούρνο χρησιμοποιώντας ανόργανες πρόδρομες ενώσεις διαλυμένες σε νερό, στον οποίο αναπτύσσεται υψηλή πίεση και θερμοκρασία. Σε άλλα παραδείγματα, παρασκευάστηκαν φύλλα WS_2 , MoS_2 , WSe_2 και MoSe_2 χρησιμοποιώντας μολυβδικό ή βολφραμικό οξύ με θειουρία είτε σεληνουρία, χρησιμοποιώντας αυτόκλειστο φούρνο με υψηλή πίεση και θερμοκρασία.^{90,131} Αυτές οι μέθοδοι οδηγούν στην παραγωγή καλής σχετικά ποιότητας υλικών της τάξης εκατοντάδων νανομέτρων έως μικρομέτρων, αλλά όχι μονών φύλλων.

Επιπλέον, μια bottom-up προσέγγιση που έχει χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή διχαλκογενιδίων μετάλλων μετάπτωσης είναι η ακτινοβολία με μικροκύματα. Συνήθως χρησιμοποιείται κάποια πρόδρομη ένωση διαλυμένη σε οργανικό διαλύτη ή και νερό, ο οποίος βοηθά στην αποσύνθεσή της και στην ανάπτυξη των δομών¹³²⁻¹³⁴ (Σχήμα 8). Η μέθοδος με ακτινοβολία μικροκυμάτων δημιουργεί νανοδομές TMDs με αρκετές ατέλειες στο πλέγμα και για αυτόν τον λόγο έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς για την παρασκευή νανοδομών για την ηλεκτροχημική παραγωγή υδρογόνου.¹³⁴ Στα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου συγκαταλέγονται οι πολύ γρήγοροι χρόνοι παρασκευής, οι μικρές θερμοκρασίες και πιέσεις που απαιτούνται και κυρίως ότι η μέθοδος αυτή είναι φιλική προς το περιβάλλον.



Σχήμα 8. Σχηματική αναπαράσταση παρασκευής νανοδομών MoS_2 στο rGO με την χρήση ακτινοβολίας μικροκυμάτων.¹³³

1.5.5 Τροποποίηση των TMDs

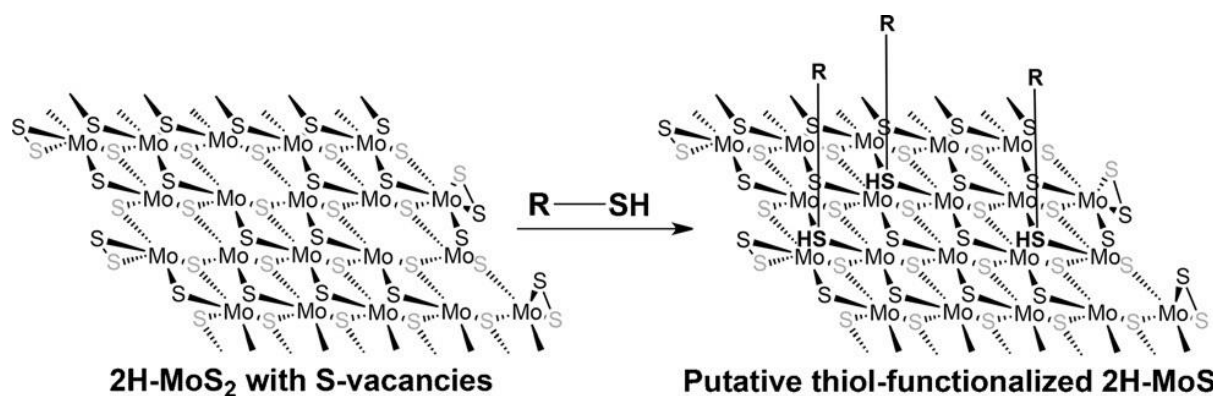
Όπως και με το γραφένιο, προκειμένου να εκμεταλλευτούμε πλήρως τις ιδιότητες των TMDs αλλά και για να αποκτήσουν νέες ώστε να μπορούν να αξιοποιηθούν σε επιπλέον εφαρμογές, η τροποποίησή τους είναι απαραίτητη.

Η τροποποίηση με μη ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις επιτρέπει τη ρύθμιση των οπτοηλεκτρονικών ιδιοτήτων των TMDs χωρίς τη διατάραξη των ηλεκτρονικών τους ιδιοτήτων.¹³⁵⁻¹³⁷ Σε αυτό το πλαίσιο, αποφλοιωμένα φύλλα TMDs τα οποία φέρουν θετικά φορτισμένες αμμωνιακές ομάδες αλληλεπιδρούν με τις αρνητικά φορτισμένες

πορφυρίνες μέσω δυνάμεων Coulomb, δημιουργώντας έτσι υβριδικό υλικό δότη-δέκτη ηλεκτρονίων.¹³⁶ Σε άλλο παράδειγμα, φύλλα MoS₂ έχουν τροποποιηθεί με φθαλοκυανίνες μέσω αλληλεπιδράσεων van der Waals, αναπτύσσοντας σύστημα δότη-δέκτη ηλεκτρονίων.¹³⁷ Επιπλέον, τροποποιημένα φύλλα MoS₂ έχουν χρησιμοποιηθεί και σε βιολογικές εφαρμογές. Πιο συγκεκριμένα, σε τροποποιημένα φύλλα MoS₂ έχουν ακινητοποιηθεί αντισώματα κάποιου παθογόνου, μέσω υδροφοβικών αλληλεπιδράσεων, για την ανάπτυξη βιοαισθητήρα.¹³⁸

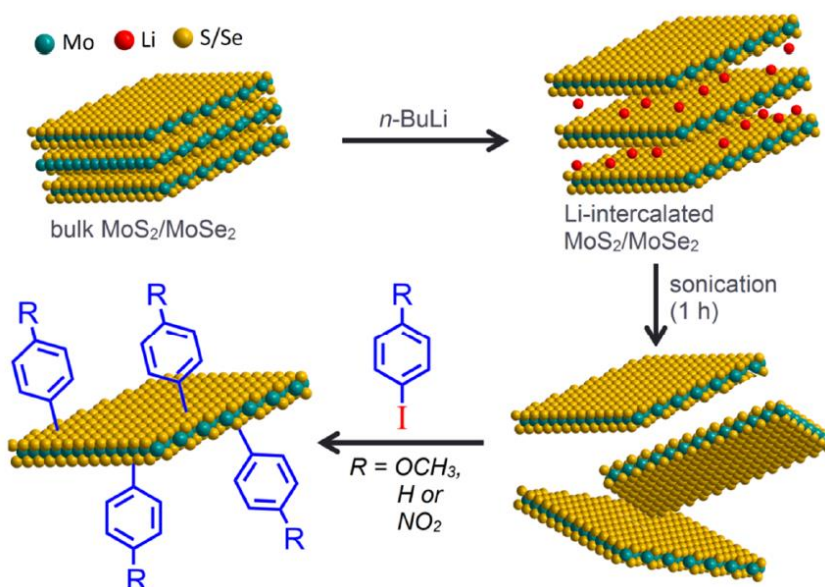
Από την άλλη πλευρά, η ομοιοπολική τροποποίηση έχει κυρίως επιτευχθεί στα TMDs που εμφανίζουν μεταλλική φάση, εξαιτίας των πολλών ελαττωμάτων που παρουσιάζουν στο πλέγμα αλλά και επειδή είναι ηλεκτρονικά πλούσια. Κατά την ομοιοπολική τροποποίηση των ημιαγωγικών TMDs είναι ιδιαίτερα σημαντικό να μην επηρεάζονται τα ημιαγωγιμα χαρακτηριστικά τους.

Οι θειόλες αποτελούν μια ομάδα οργανικών ενώσεων που έχουν μελετηθεί εκτενώς για την ομοιοπολική τροποποίηση και των δυο φάσεων των TMDs με διαφορεόμενα αποτελέσματα.¹³⁹⁻¹⁴¹ Κατά την τροποποίηση με θειόλες, τα άτομα του θείου συναρμόζονται απευθείας με το μέταλλο των TMDs καλύπτοντας έτσι τις κενές θέσεις θείου στο πλέγμα,¹⁴² όπως φαίνεται στο Σχήμα 9.¹⁴³ Παρόλα αυτά, τα τελευταία χρόνια μελέτες έδειξαν πως δημιουργείται διμερισμός των θειολών καταλυόμενος από το MoS₂ στα αντίστοιχα δισουλφίδια, τα οποία στη συνέχεια φυσιοροφούνται στο πλέγμα του MoS₂.¹⁴³



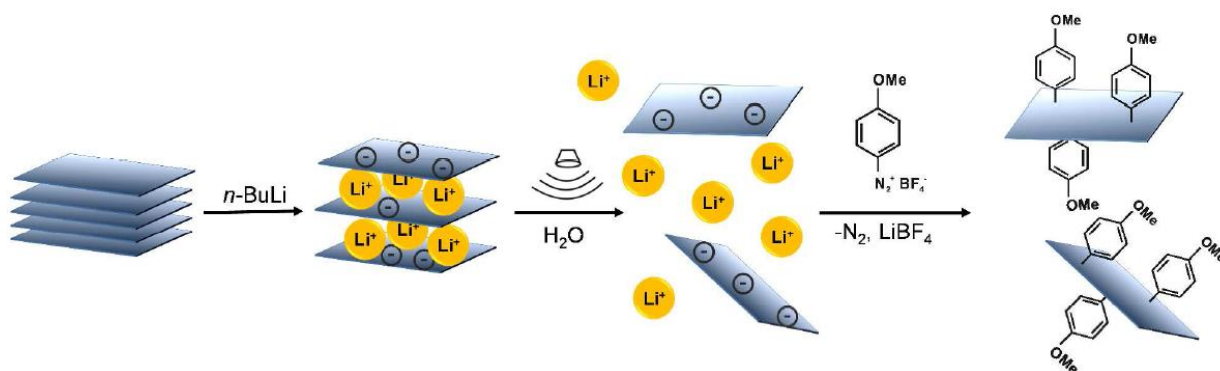
Σχήμα 9. Τροποποίηση του 2H-MoS₂ με θειόλες.¹⁴³

Το 2014, επιτεύχθηκε η τροποποίηση μεταλλικών φύλλων MoS₂ με αλογονίδια.¹⁴⁴ Τα ηλεκτρονικά πλούσια 1T-MoS₂ φύλλα λόγω της χημικής αποφλοίσωσης με βουτυλολίθιο, αντέδρασαν με τα αρυλοαλογονίδια επιτρέποντας τη δημιουργία C-S δεσμών, όπως περιγράφεται στο Σχήμα 10.



Σχήμα 10. Τροποποίηση των 1T-MoS₂ και 1T-MoSe₂ με την χρήση αρυλοαλογονιδίων.¹⁴⁴

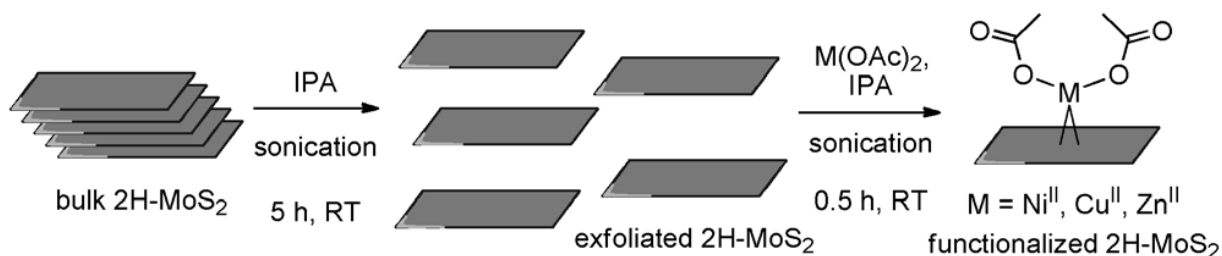
Σε άλλη μελέτη, η ομάδα της Backes προχώρησε στην τροποποίηση του 1T-MoS₂ με αρυλο-διαζωνιακά άλατα. Η τροποποίηση αυτή δεν στόχευε στην κάλυψη των κενών θέσεων θείου στο πλέγμα του MoS₂, αλλά βασίστηκε στη μεταφορά ηλεκτρονίων από το S του MoS₂ στα θετικά φορτισμένα διαζωνιακά άλατα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 11. Με ανόπτηση του τροποποιημένου MoS₂ επαναφέρθηκε η ημιαγωγική φάση, κάτι το οποίο είναι σημαντικό καθώς η τροποποίηση των ημιαγωγικών φύλλων MoS₂ με διαζωνιακά άλατα δεν είναι δυνατή.¹⁴⁵



Σχήμα 11. Σχηματική αναπαράσταση της τροποποίησης του 1T-MoS₂ με άρυλο διαζωνιακά άλατα.¹⁴⁵

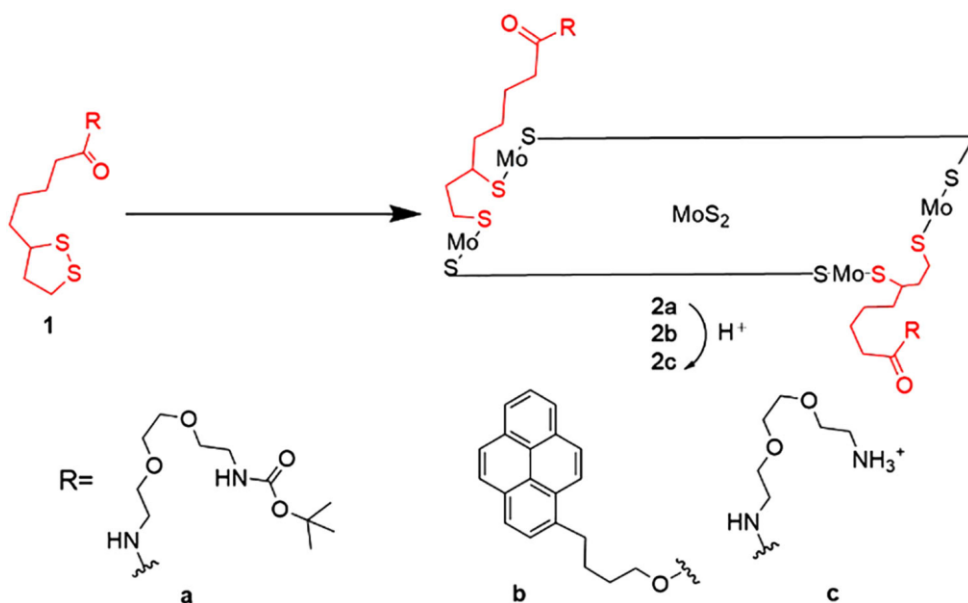
Ένα από τα πρώτα παραδείγματα τροποποίησης του 2H-MoS₂ είναι χρησιμοποιώντας κατιοντικές σύμπλοκες ενώσεις.¹⁴⁶ Η τροποποίηση έγινε με συναρμογή των ατόμων θείου στο πλέγμα του 2H-MoS₂ με τα μεταλλικά κέντρα των σύμπλοκων ενώσεων Cu²⁺, Zn²⁺ και Ni²⁺, όπως φαίνεται στο Σχήμα 12. Η τροποποίηση του 2H-MoS₂ με τα κατιόντα

επέτρεψε την καλύτερη διασπορά του σε κοινούς διαλύτες, ενώ με τη βοήθεια φασματοσκοπικών τεχνικών επιβεβαιώθηκε ότι δεν υπήρξε μεταβολή της ημιαγωγικής φάσης. Παρόλα αυτά, η συγκεκριμένη τροποποίηση δεν οδηγεί στη δημιουργία σταθερών δεσμών συναρμογής και ως εκ τούτου οι λειτουργικές ομάδες που φέρουν τα μέταλλα μπορούν εύκολα να απομακρυνθούν με εκπλύσεις με κάποιον διαλύτη.



Σχήμα 12. Σχηματική αναπαράσταση της αποφλοίωσης του 2H-MoS₂ σε υγρή φάση και της μετέπειτα τροποποίησής του με κατιόντα σύμπλοκων ενώσεων.¹⁴⁶

Τέλος, μια εναλλακτική μέθοδος της τροποποίησης με θειόλες αναπτύχθηκε πρόσφατα, χρησιμοποιώντας παράγωγα του 1,2-διθειολάνιου για την τροποποίηση ημιαγωγικών TMDs.¹⁴⁷ Τα άτομα θείου του 1,2-διθειολάνιου πληρώνουν τις κενές θέσεις θείου στα άκρα αφήνοντας έτσι το πλέγμα του 2H-MoS₂ ανέπαφο όπως φαίνεται στο Σχήμα 13. Με αυτό τον τρόπο διατηρούνται τα ημιαγωγικά χαρακτηριστικά των TMDs, ενώ επιτρέπεται η ενσωμάτωση πληθώρας οργανικών παραγώγων κατάλληλων για ποικίλες εφαρμογές.

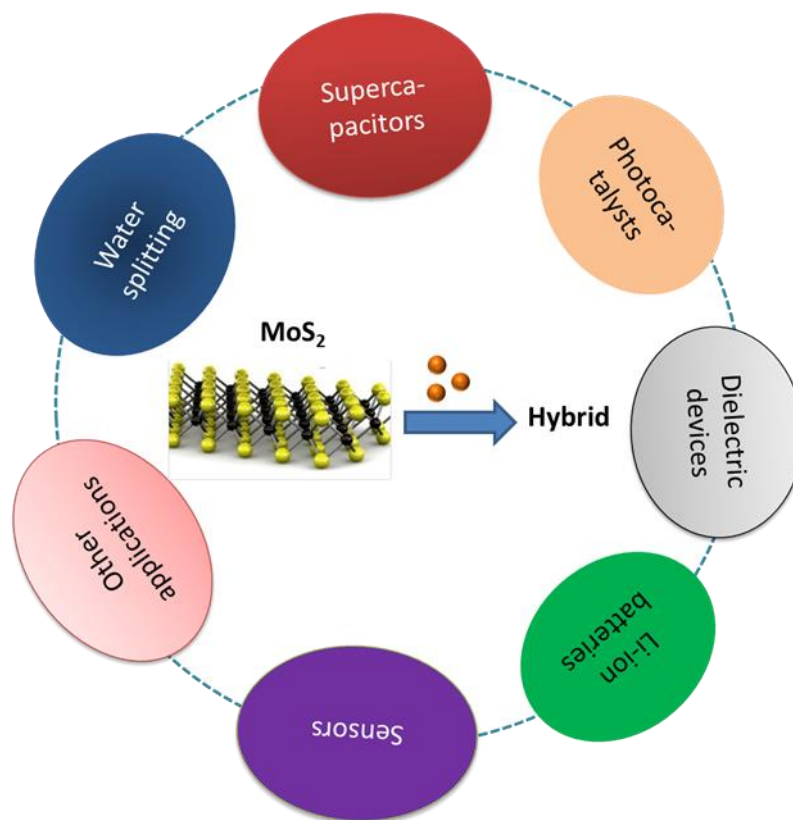


Σχήμα 13. Σχηματική αναπαράσταση της τροποποίησης του 2H-MoS₂ με παράγωγα 1,2-διθειολανίων.¹⁴⁷

1.6 Υβριδικά υλικά με βάση τα TMDs και εφαρμογές ενέργειας

Εξαιτίας των ιδιαίτερων οπτικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων τους, τα TMDs έχουν μελετηθεί εκτενώς τα τελευταία χρόνια και έχουν καλύψει ένα φάσμα πολλών εφαρμογών, όπως τρανζίστορες¹¹², φωτοανιχνευτές,¹⁴⁸ ηλιακά κελιά,¹⁴⁹ βιο-αισθητήρες,¹⁵⁰ μπαταρίες,¹⁵¹ συσκευές εκπομπής φωτός¹⁴⁸ κ.τ.λ (Εικόνα 6). Αυτό το υποκεφάλαιο εστιάζει στις εφαρμογές μετατροπής ενέργειας.

Εξαιτίας των έμφυτων χαρακτηριστικών τους, τα TMDs εκτός από τις προαναφερθείσες ιδιότητές τους, παρουσιάζουν και κάποιους περιορισμούς που αφορούν συγκεκριμένες εφαρμογές. Εξάλλου είναι πολύ δύσκολο ένα μόνο υλικό να ικανοποιήσει τις βασικές ιδιότητες αλλά και την απόδοση που χρειάζονται πρακτικές εφαρμογές. Για παράδειγμα, το γραφένιο παρόλο που παρουσιάζει πολύ καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, πρέπει να ξεπεράσει την μη ύπαρξη ενεργειακού διάκενου με τον συνδυασμό του με άλλα υλικά. Σε αντίθεση, το ενεργειακό χάσμα των TMDs μπορεί να ρυθμιστεί για παράδειγμα με τον αριθμό των αποφλοιωμένων φύλλων. Παρόλα αυτά, η κινητικότητα των ηλεκτρονίων των TMDs δεν μπορεί να συγκριθεί με εκείνη του παρθένου γραφενίου και ως εκ τούτου δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε συγκεκριμένες εφαρμογές, όπως για παράδειγμα ως διαφανή ηλεκτρόδια. Έτσι, η μελέτη και η κατασκευή υβριδικών υλικών βασισμένα σε 2D δομές, τα οποία αξιοποιούν τα επιμέρους χαρακτηριστικά των υλικών από τα οποία αποτελούνται με στόχο την επίτευξη συνεργικών αποτελεσμάτων ή την ενίσχυση της δομής, έχει συγκεντρώσει ιδιαίτερη προσοχή τελευταία.



Εικόνα 6. Εφαρμογές των TMDs.

Ηλεκτροχημική παραγωγή υδρογόνου

Τα τελευταία χρόνια, τα TMDs πρωταγωνιστούν στις εφαρμογές μετατροπής ενέργειας. Οι κυψελίδες καυσίμου, οι οποίες χρησιμοποιούν ως καύσιμο το υδρογόνο για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, αποτελούν μια υποσχόμενη οικολογική επιλογή καθώς τα παραπροϊόντα τους είναι νερό, θερμότητα και ηλεκτρική ενέργεια. Σε αντίθεση με τις μπαταρίες, οι κυψελίδες καυσίμων δεν χρειάζεται να φορτίζονται ανά κάποια χρονικά διαστήματα, αλλά συνεχίζουν να παράγουν ρεύμα όσο τους παρέχεται κάποιο καύσιμο.

Μια κυψελίδα καυσίμου αποτελείται από την άνοδο, την κάθοδο και την ηλεκτρολυτική μεμβράνη. Το υδρογόνο περνά από την άνοδο και το οξυγόνο από την κάθοδο, ενώ στην άνοδο τα μόρια του υδρογόνου χωρίζονται σε πρωτόνια και ηλεκτρόνια. Τα πρωτόνια περνούν από την ηλεκτρολυτική μεμβράνη, ενώ τα ηλεκτρόνια με τη βοήθεια ενός κυκλώματος παράγουν ηλεκτρικό ρεύμα και θερμότητα. Στην κάθοδο από την άλλη μεριά, τα πρωτόνια, τα ηλεκτρόνια και το οξυγόνο συνδυάζονται για την παραγωγή μορίων νερού.

Είναι προφανές πως η παραγωγή υδρογόνου είναι μια σημαντική αντίδραση για τις κυψελίδες καυσίμου. Ένας τρόπος παραγωγής υδρογόνου είναι η διάσπαση του νερού που μπορεί να επιτευχτεί ηλεκτροχημικά. Μέσω της ηλεκτρόλυσης το νερό μπορεί να

διασπαστεί για να παραχθεί υδρογόνο. Οι ηλεκτρολύτες του νερού χρειάζονται μια εξωτερική πηγή ενέργειας για να ξεκινήσει η διάσπασή του, η οποία περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση:

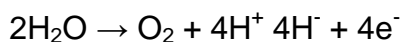


Η ενέργεια που απαιτείται για την ηλεκτροχημική διάσπαση του νερού είναι $\Delta G=237.1$ kJ/mol η οποία αντιστοιχεί στη θερμοδυναμική τάση των 1,23 V.¹⁵²

Η αντίδραση παραγωγής υδρογόνου (hydrogen evolution reaction-HER) είναι η ημιαντίδραση της ηλεκτροχημικής διάσπασης του νερού και σε όξινο περιβάλλον μπορεί να περιγραφεί από την παρακάτω αντίδραση:

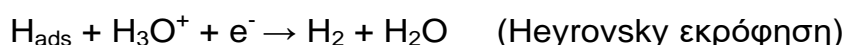


Η άλλη ημιαντίδραση διάσπασης του νερού είναι η αντίδραση παραγωγής οξυγόνου (oxygen evolution reaction-OER) και περιγράφεται παρακάτω:



Στην παρούσα διδακτορική εργασία θα επικεντρωθούμε στην αντίδραση παραγωγής υδρογόνου.

Σε ένα ηλεκτροχημικό κελί για τη διάσπαση του νερού η HER συμβαίνει στην κάθοδο ενώ η OER στην άνοδο. Κάποιο εξωτερικό κύκλωμα χρειάζεται να παρέχει την ενέργεια για την αντίδραση, ενώ ρόλος του καταλύτη είναι να μειώνει την υπέρταση (overpotential), δηλαδή την διαφορά μεταξύ της τάσης που εφαρμόζεται και της θερμοδυναμικής τάσης και να βελτιώνει φυσικά την απόδοση της ηλεκτροχημικής αντίδρασης. Η HER είναι η αναγωγική αντίδραση της διάσπασης του νερού και αποτελείται από τα παρακάτω διαδοχικά βήματα. Αρχικά ένα πρωτόνιο αντιδρά με ένα ηλεκτρόνιο για να δώσει ένα άτομο υδρογόνου το οποίο προσροφάται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου H_{ad} (Volmer προσρόφηση). Στη συνέχεια ακολουθεί ο συνδυασμός ενός ατόμου H_{ad} με ένα πρωτόνιο και ένα ηλεκτρόνιο (Heyrovsky εκρόφηση), είτε ο συνδυασμός δυο ατόμων H_{ad} (Tafel εκρόφηση) για την παραγωγή H_2 .



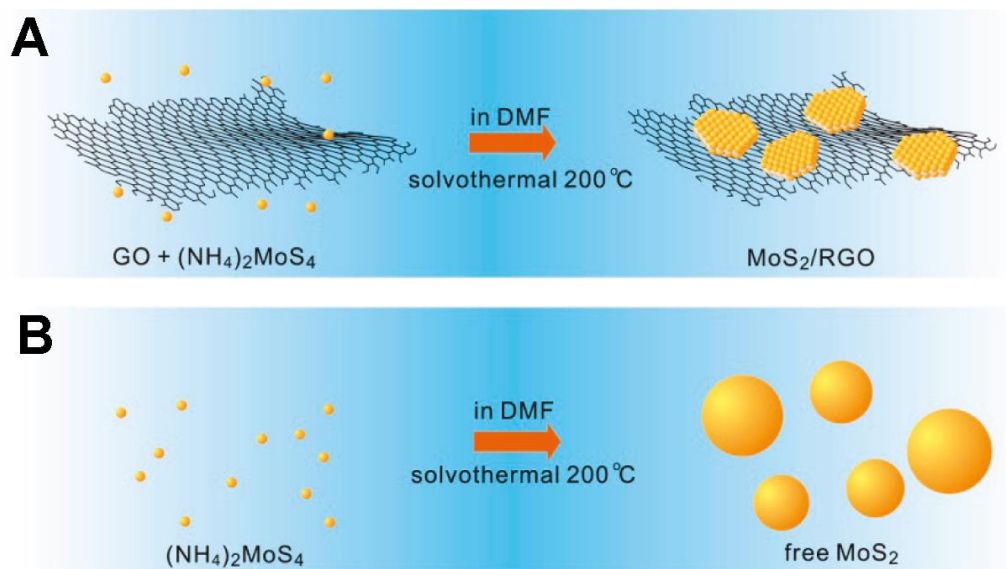
Η παραγωγή του υδρογόνου μπορεί να συμβεί με έναν από τους παραπάνω τρόπους και γι'αυτό η όλη αντίδραση σχετίζεται με την ελεύθερη ενέργεια προσρόφησης του υδρογόνου (ΔG_H). Ο δεσμός επιφάνειας-ατόμου υδρογόνου σε έναν ιδανικό ηλεκτροκαταλύτη για την HER θα πρέπει να είναι ούτε πολύ ισχυρός αλλά ούτε πολύ αδύναμος, όπως υποδεικνύει και η τιμή ΔG_H που είναι κοντά στο 0.¹⁵³

Όσο αφορά την ηλεκτροχημική κινητική της HER, ο ρυθμός με τον οποίο συμβαίνει η αντίδραση σχετίζεται με την πυκνότητα ρεύματος της υπέρτασης. Η σχέση της πυκνότητας ρεύματος με την υπέρταση περιγράφεται από την εξίσωση Butler-Volmer, η οποία μπορεί να εκφραστεί πιο απλά με την εξίσωση Tafel όταν $\eta > 0.005$ V:

$$\eta = a + b \log j$$

Η τιμή της υπέρτασης (η) ποικίλλει ανάλογα με το κελί και τις συνθήκες του πειράματος. Συνήθως η υπέρταση περιγράφεται από την τιμή της υπέρτασης που αντιστοιχεί στην πυκνότητα ρεύματος ίση με 10 mA/cm^2 . Η τιμή της υπέρτασης εξαρτάται από την ενέργεια ενεργοποίησης αλλά και την κινητική κάθε βήματος. Αντίστοιχα, η τάση έναρξης (onset potential) είναι το ελάχιστο δυναμικό που χρειάζεται για την έναρξη της αντίδρασης.¹⁵⁴ Η σταθερά b είναι η κλίση Tafel (Tafel slope) και δηλώνει το επιπλέον δυναμικό που χρειάζεται για να αυξηθεί η πυκνότητα ρεύματος κατά μια τάξη μεγέθους. Το Tafel slope είναι μια έμφυτη ιδιότητα του καταλύτη και χρησιμοποιείται για να κατατάξει τους καταλύτες ανάλογα με τον μηχανισμό της αντίδρασης. Η τιμή του Tafel slope δεν εξαρτάται μόνο από τον μηχανισμό της αντίδρασης αλλά και από τις συνθήκες προσρόφησης των ενεργών κέντρων του καταλύτη. Γενικά, όταν υπάρχει μεγάλη επιφάνεια κάλυψης του H_{ad} , η εκρόφηση του H_2 (Heronsky ή Tafel εκρόφηση) είναι το περιοριστικό βήμα του ρυθμού της αντίδρασης (rate-limiting step), με τιμή 40 ή 30 mV/dec, αντίστοιχα. Στην περίπτωση που η επιφάνεια κάλυψης του H_{ad} είναι μικρή, παρατηρούνται μεγαλύτερες τιμές για το Tafel slope, ~ 120 mV/dec. Το j είναι η πυκνότητα ρεύματος, η οποία δίνεται από τον τύπο: $j = J/(\text{επιφάνεια του ηλεκτροδίου})$, όπου J είναι το ρεύμα που καταγράφεται.¹⁵⁵ Μια ακόμη παράμετρος η οποία σχετίζεται με την έμφυτη καταλυτική ικανότητα των ηλεκτροκαταλυτών είναι η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής (exchange current density) j_0 , η οποία περιγράφει τον ρυθμό της ηλεκτροχημικής αντίδρασης όταν το ανοδικό με το καθοδικό ρεύμα βρίσκονται σε ισορροπία. Σε γενικές γραμμές ένας καλός ηλεκτροκαταλύτης θα πρέπει να παρουσιάζει χαμηλή υπέρταση, υψηλή πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής και μικρό Tafel slope.^{154,156}

Μέχρι σήμερα, τα υλικά με βάση τη Pt παρουσιάζουν καλύτερες αποδόσεις στην HER. Παρόλα αυτά, τα υλικά αυτά δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μεγάλη κλίμακα λόγω του υψηλού κόστους τους αλλά και διότι τείνουν να εκλείψουν. Για αυτούς τους λόγους οι έρευνες έχουν επικεντρωθεί στην ανάπτυξη νέων φθηνών υλικών με καλές αποδόσεις, τα οποία βρίσκονται σε αφθονία για να αντικαταστήσουν τους καταλύτες με βάση τη Pt. Με βάση αυτό, τα TMDs και κυρίως τα MoS_2 και WS_2 , έχουν χρησιμοποιηθεί ως καταλύτες για την ηλεκτροχημική παραγωγή υδρογόνου, λόγω της σταθερότητάς τους και της καλής απόδοσής τους.¹⁵⁶ Διάφοροι, παράγοντες μπορούν να ρυθμιστούν έτσι ώστε να αυξήσουν την απόδοση των καταλυτών, όπως είναι η αύξηση των κέντρων κατάλυσης του TMD ή/και η βελτίωση της μεταφοράς των ηλεκτρονίων. Στην πρώτη περίπτωση, ηλεκτροκαταλύτες με περισσότερα ενεργά καταλυτικά κέντρα μπορούν να κατασκευαστούν επιλέγοντας κατάλληλες συνθετικές μεθόδους και ρυθμίζοντας τις επιμέρους παραμέτρους, όπως θερμοκρασία, χρόνος σύνθεσης ή/και συγκεντρώσεις πρόδρομων ενώσεων.^{132,157} Για τη βελτίωση της μεταφοράς των ηλεκτρονίων μπορούν να χρησιμοποιηθούν αγώγιμα υποστρώματα, όπως το γραφένιο. Σε αυτό το πλαίσιο, MoS_2 έχουν αναπτυχθεί in situ στο GO και μελετήθηκαν για την παραγωγή υδρογόνου (MoS_2/RGO) με εντυπωσιακά αποτελέσματα (Σχήμα 14).¹³⁴ Πιο συγκεκριμένα το MoS_2/rGO παρουσίασε αρκετά μεγαλύτερη παραγωγή υδρογόνου αλλά και μικρότερη τιμή Tafel slope σε σχέση με τα MoS_2 μόνα τους.



Σχήμα 14. Σχηματική αναπαράσταση παρασκευής νανοδομών MoS_2 με την χρήση ακτινοβολίας μικροκυμάτων (A) σε γραφένιο και (B) χωρίς γραφένιο.¹³⁴

Επιπλέον, το νερό μπορεί να διασπαστεί σε H_2 και O_2 με τη χρήση ηλιακής ενέργειας. Για την φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού για την παραγωγή υδρογόνου, έχουν χρησιμοποιηθεί υβριδικά υλικά με βάση τα TMDs σε μεγάλο βαθμό με πολύ καλά αποτελέσματα.^{71,72} Συγκεκριμένα, νανοσωματίδια CdS έχουν συνδυαστεί με γραφένιο ντοπαρισμένο με άζωτο (CdS/N-graphene). Το ντοπαρισμένο με άζωτο γραφένιο (N-graphene) παρασκευάστηκε με ανόπτηση του GO παρουσία αέριας αμμωνίας, ενώ τα νανοσωματίδια αναπτύχθηκαν στα ενεργά κέντρα του N-graphene με τη χρήση κατάλληλων πρόδρομων ενώσεων των Cds. Το υβριδικό υλικό παρουσίασε 5 φορές μεγαλύτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα για την παραγωγή υδρογόνου με την ακτινοβολία φωτός σε σύγκριση με τα νανοσωματίδια χωρίς το υπόστρωμα γραφενίου.¹⁵⁸

Φωτοβολταϊκά κελιά

Τα φωτοβολταϊκά κελιά είναι από τις πιο διαδεδομένες εφαρμογές επαφής p-n. Σε ένα φωτοβολταϊκό κελί, το φως μετατρέπεται σε ηλεκτρικό ρεύμα, ενώ οι ημιαγωγοί με υψηλή κινητικότητα και άμεσο ενεργειακό διάκενο, περίπου 1,3 eV, είναι επιθυμητοί για την παρασκευή φωτοβολταϊκών συστημάτων υψηλής απόδοσης με μονή επαφή. Τα μονά φύλλα ημιαγωγίων TMDs ανταποκρίνονται πολύ καλά σε αυτά τα κριτήρια και σε αυτό το πλαίσιο έχουν παρασκευαστεί και μελετηθεί διάφορες δομές αποτελούμενες από TMDs.¹⁵⁹ Για παράδειγμα, ασύμμετρη δομή επαφής Schottky λίγων φύλλων MoS_2 παρουσίασε απόδοση μετατροπής ενέργειας (power conversion efficiency-PCE) ~1%, ενώ η p-n επαφή μονού φύλλου $MoSe_2$ παρουσίασε PCE 0.5 %.¹⁵⁹ Επιπλέον, η δομή γραφένιο/TMDs/γραφένιο έδειξε υποσχόμενα αποτελέσματα με κβαντικές τιμές απόδοσης 55%.¹⁶⁰ Παρόλο που τα παραπάνω αποτελέσματα για τα ηλιακά κελιά βασισμένα σε πολύ λεπτά TMDs είναι ενθαρρυντικά, η περιορισμένη απορρόφηση λόγω του πάχους του υλικού εμποδίζει να επιτευχθούν υψηλές αποδόσεις. Για να ξεπεραστεί το εμπόδιο αυτό χρειάζεται να εφαρμοστούν τεχνικές παγίδευσης του φωτός ή/και κελιά με κάθετες δομές. Οι διαδικασίες που ακολουθούνται για τη μετατροπή της ηλιακής ενέργειας μιμούνται τη φυσική διαδικασία της φωτοσύνθεσης για την συγκομιδή του φωτός όπως και τη μεταφορά και διαχωρισμό του φορτίου. Για αυτούς τους λόγους, διάφορες τεχνικές σύνθεσης έχουν εφαρμοστεί και μελετώνται για την κατασκευή συστημάτων δότη-δέκτη ηλεκτρονίων. Συγκεκριμένα, το γραφένιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ηλεκτρόδιο λόγω της αγωγιμότητάς του και της οπτικής διαπερατότητάς του, ενώ ο συνδυασμός του με υλικά που είναι δότες ηλεκτρονίων

μπορεί να ρυθμίσει κατάλληλα τις οπτικές και ηλεκτρονικές του ιδιότητες. Ο ρόλος του γραφενίου στα υβριδικά υλικά με TMDs έγκειται στον διαχωρισμό των φορέων φορτίου και στην ελαχιστοποίηση της επανασύνδεσης των φορτίων (charge-recombination), πετυχαίνοντας έτσι μεγαλύτερες αποδόσεις. Ένας επιπλέον παράγοντας που επηρεάζει τη μεταφορά ηλεκτρονίων στο υβριδικό σύστημα είναι η ομοιοπολική ή η μη ομοιοπολική ακινητοποίηση των TMDs στο γραφένιο. Φωτοβολταϊκά κελιά με TMDs και γραφένιο έχουν μελετηθεί και έχουν επιδείξει αρκετά βελτιωμένες αποδόσεις σε σύγκριση με αυτές των TMDs χωρίς γραφένιο.⁷¹

1.7 Τεχνικές χαρακτηρισμού

Οι τεχνικές χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό και την μελέτη των ιδιοτήτων των υλικών που παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή παρουσιάζονται παρακάτω.

- **Φασματοσκοπία απορρόφησης υπεριώδους – ορατού – εγγύς υπέρυθρου (UV-Vis-NIR)**

Φάσματα απορρόφησης UV-Vis καταγράφηκαν με τη βοήθεια φασματοφωτομέτρου Perkin-Elmer (Lambda 19) σε κυψελίδες κατασκευασμένες από quartz.

- **Φασματοσκοπία μέσου υπέρυθρου εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (Attenuated Total Reflectance Infrared – ATR-IR)**

Φάσματα υπέρυθρου (Mid-IR) στην περιοχή 550– 4000 cm^{-1} καταγράφηκαν με τη βοήθεια φασματοφωτομέτρου FT-IR (Equinox 55 της Bruker Optics) εφοδιασμένο με διαμάντι μονής διάθλασης ATR (Dura-Samp1IR II by SensIR Technologies).

- **Δονητική φασματοσκοπία Raman**

Φάσματα Raman καταγράφηκαν σε θερμοκρασία δωματίου σε γεωμετρία οπισθοσκέδασης χρησιμοποιώντας φασματοφωτόμετρο RENISHAW inViaRaman εφοδιασμένο με ανιχνευτή τεχνολογίας CCD, ψυχόμενο με στοιχείο Peltier και μικροσκόπιο Leica. Οπτικό φράγμα 2400 γραμμών ανά mm χρησιμοποιήθηκε σε όλες τις μετρήσεις δίνοντας διακριτική ικανότητα φάσματος έως 1 cm^{-1} . Ως πηγή διέγερσης χρησιμοποιήθηκαν τα 633 nm και 514 nm, με λιγότερο από 0.5 mW ισχύ. Οι μετρήσεις λαμβάνονταν

κάθε 180 sec με μεταβαλλόμενο αριθμό επαναλήψεων για βελτίωση της στατιστικής. Η δέσμη του laser ήταν στοχευμένη στην επιφάνεια του δείγματος με τη βοήθεια ενός αντικειμενικού φακού μεγέθυνσης x50. Ο λόγος I_D/I_G υπολογίστηκε βασιζόμενος στις εντάσεις των κορυφών μετά από τις τυχόν διορθώσεις στις γραμμές βάσεις. Όλα τα αποτελέσματα αναλύθηκαν με τα λογισμικά προγράμματα RenishawWire και Origin. Τα υπό εξέταση δείγματα παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της εναπόθεσης αιωρήματος επάνω σε επιφάνεια υποστρώματος από γυαλί. Αιώρημα του υβριδικού υλικού σε κατάλληλο διαλύτη προστέθηκε στάγδην στην επιφάνεια του γυαλιού (θερμό γυαλί) και σχηματίστηκε λεπτό υμένιο το οποίο ξηράνθηκε στον φούρνο για να απομακρυνθούν υπολείμματα του διαλύτη. Έπειτα, λήφθηκε σειρά φασμάτων από διάφορα σημεία του υμενίου.

- **Φασματοσκοπία εκπομπής φθορισμού**

Φάσματα εκπομπής φθορισμού καταγράφηκαν με φασματοφωτόμετρο Fluorolog-3 Jobin Yvon-Spex (model GL3-21).

- **Χρονοαναλυτική φασματοσκοπία εκπομπής φθορισμού (Time – resolved Fluorescence Emission Spectroscopy)**

Χρονοαναλυτική φασματοσκοπία εκπομπής φθορισμού πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο υπολογισμού απλών φωτονίων μέσω συσχέτισης χρόνου (Time – Correlated Single Photon Counting – TCSPC) με φασματοφωτόμετρο NanoLog (Horiba Jobin Yvon), χρησιμοποιώντας δίοδο λέιζερ ως πηγή διέγερσης (NanoLED, 376 ή 440 nm, εύρος παλμού 100 ps) και ανιχνευτή UVTBX-PMT series (250-850 nm) από την Horiba Jobin Yvon. Οι χρόνοι ζωής φωτονίων υπολογίστηκαν μέσω του προγράμματος DAS6 Fluorescence-Decay Analysis Software.

- **Θερμοσταθμική ανάλυση (Thermal Gravimetric Analysis/TGA)**

Θερμοσταθμική ανάλυση πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας το όργανο TGA Q500 V20.2 Build 27 της εταιρίας TA, σε εσωτερική ατμόσφαιρα αζώτου. Κατά την διαδικασία αυτή, 1 mg του υλικού τοποθετείται σε ειδικό προζυγισμένο δοχείο από πλατίνα, το οποίο στη συνέχεια μεταφέρεται στο φούρνο του οργάνου όπου η θερμοκρασία σταθεροποιείται στους 40

°C. Στη συνέχεια εφαρμόζεται σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 900 °C, με ρυθμό 10 °C/min ενώ συγχρόνως καταγράφεται η απώλεια μάζας του δείγματος.

- **Δυναμική σκέδαση φωτός (Dynamic Light Scattering – DLS)**

Μετρήσεις DLS έγιναν σε γωνία 90° και θερμοκρασία δωματίου με σκοπό τον χαρακτηρισμό του μεγέθους και της πολυδιασποράς των μεγεθών των υλικών που μελετήθηκαν. Χρησιμοποιήθηκε σύστημα ALV GmbH με γωνιόμετρο ALV/CGS-3 και ψηφιακό συσχετιστή multi-τ ALV 5000/EPP 288 καναλιών, με ηλεκτρονική μονάδα σκέδασης φωτός ALV/LSE 5003 και μηχανικό οδηγό γωνιών, μονοφασικού laser He-Ne JDS με μήκος κύματος $\lambda=632.8$ nm ως φωτεινή πηγή. Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων έγινε με λογισμικό της ίδιας εταιρείας, με τους αλγόριθμους cumulant και CONTIN. Οι καμπύλες αυτοσυσχέτισης συλλέχθηκαν πέντε φορές για 30 s στη γωνία παρατήρησης.

- **Ηλεκτροχημεία**

Οι ηλεκτροχημικές μελέτες που αναφέρονται στα Κεφάλαια 3.1 3.2 και 3.4 πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου υπό ροή αζώτου σε ηλεκτρολύτη 0,5 M H₂SO₄, ενώ χρησιμοποιήθηκε κελί τριών ηλεκτροδίων με σύρμα πλατίνας ως αντισταθμιστικό ηλεκτρόδιο και ηλεκτρόδιο αναφοράς Hg/HgSO₄ (0.5 M K₂SO₄). Τα δυναμικά κανονικοποιήθηκαν ως προς το αντιστρεπτό ηλεκτρόδιο υδρογόνου (RHE) σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση: $E \text{ vs RHE} = E \text{ vs Hg/HgSO}_4 + 0,680$. Το περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο εργασίας είναι υαλώδης άνθρακας με γεωμετρική επιφάνεια 0,071 cm². Οι μετρήσεις γραμμικής βολταμετρίας (Linear sweep voltammetry – LSV) έγιναν με ταχύτητα σάρωσης 5 mV s⁻¹. Για την προετοιμασία του καταλύτη χρησιμοποιήθηκαν 4 mg από τα υβριδικά υλικά τα οποία είχαν αναμειχθεί σε ένα μίγμα 1 mL νερού, ισοπροπανόλης και 5% νάφιον (v/v/v=4:1:0.02). Το μίγμα έμεινε στο λουτρό υπερύθρων για 30 min πριν χρησιμοποιηθεί. Το ηλεκτρόδιο εργασίας καθαρίστηκε με διαμαντόπαστα κοκκομετρίας 1,3, και 6 μm και ξεπλύθηκε με αποϊονισμένο νερό και διπλά αποσταγμένο νερό στο λουτρό υπερήχων. Έπειτα, μια σταγόνα 3 μL από το μίγμα τοποθετήθηκε στην

επιφάνεια του ηλεκτροδίου και αφέθηκε να στεγνώσει σε θερμοκρασία δωματίου.

Οι ηλεκτροχημικές μελέτες στο Κεφάλαιο 4.2 πραγματοποιήθηκαν σε κελί τριών ηλεκτροδίων με ηλεκτρόδιο εργασίας υαλώδη άνθρακα, σύρματα πλατίνας ως ηλεκτρόδιο αντισταθμιστικό και καλομέλανας ως ηλεκτρόδιο αναφοράς. Ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα TBAPF₆ (98%) (ανακρυσταλλωμένο τρεις φορές από ακετόνη και ξηραμένο στους 100°C) σε ακετονιτρίλιο. Οι καμπύλες της κυκλικής βολταμετρίας (CV) καταγράφηκαν με τη βοήθεια ποτενσιοστάτη/γαλβανοστάτη EG&G Princeton Applied Research (Model 2273A) και συνδεδεμένο με υπολογιστή που φέρει το λογισμικό PowerSuite.

- **Φωτοηλεκτροχημεία**

Φωτοηλεκτροχημικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε κελί τριών ηλεκτροδίων. Ως πηγή φωτός χρησιμοποιήθηκε λάμπα Xe arc lamp (LOT-Oriel GmbH) 150 W. 1 mL από τα υλικά προς μέτρηση απλώθηκε με ψεκασμό, σε επιφάνεια 1 cm × 1, σε φθοριούχο οξειδίο κασσίτερου (FTO). Για την καταγραφή των καμπύλων CV χρησιμοποιήθηκε ο ποτενσιοστάτης/γαλβανοστάτης AUTOLAB PGSTAT302N. Σύρμα πλατίνας χρησιμοποιήθηκε ως αντισταθμιστικό ηλεκτρόδιο, ενώ Ag/AgCl χρησιμοποιήθηκε ως ηλεκτρόδιο αναφοράς. Ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε διάλυμα 0,1 M NaClO₄ σε ξηρό ακετονιτρίλιο. Το NaClO₄ ξηράνθηκε σε φούρνο στους 150 °C για 24 ώρες πριν την χρήση του. Ο ρυθμός σάρωσης για την καταγραφή των καμπυλών ήταν 20 mV/s, ενώ τα ενδιάμεσα φωτορεύματα (photocurrent transients) καταγράφηκαν στα 0,8 V versus Ag/AgCl.

- **Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy – SEM)**

Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης πραγματοποιήθηκε με FE-SEM (μοντέλο JSM-7610F), ενώ φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς ακτίνων – X (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy – EDX πραγματοποιήθηκε με EDAX (X-ACT).

- **Ηλεκτρονική μικροσκοπία διαπερατότητας (Transmission Electron Microscopy-TEM)**

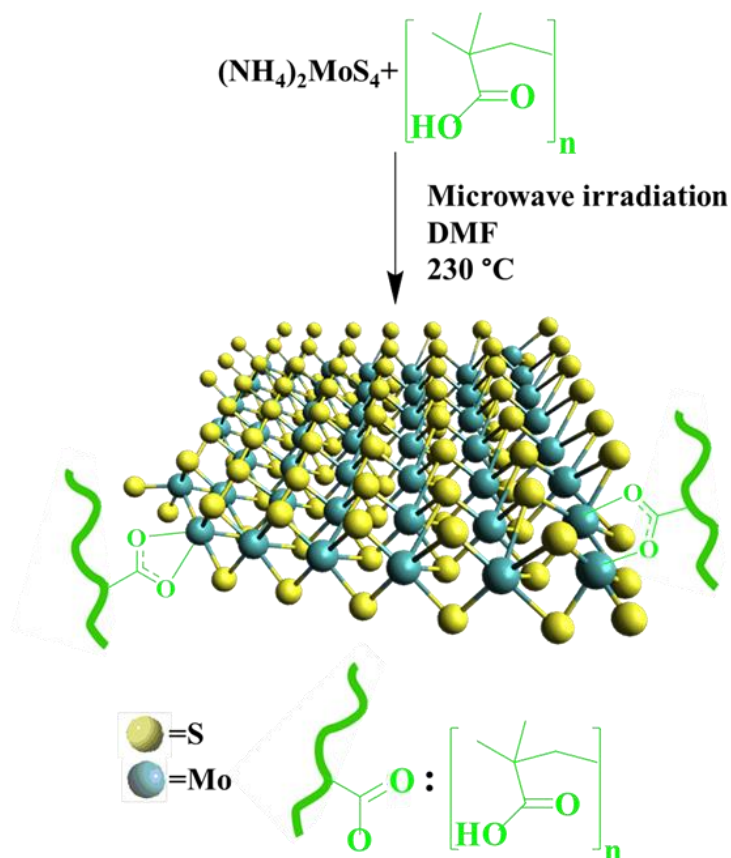
Μορφολογικός χαρακτηρισμός πραγματοποιήθηκε με μικροσκόπιο JEM-2100F (JEOL) με ενέργεια δέσμης 60 ή 80keV ή με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διαπερατότητας υψηλής ανάλυσης (HR-TEM) συνοδευόμενο με φασματοσκοπία απώλειας ενέργειας ηλεκτρονίων (Electron Energy Loss-EELS) χρησιμοποιώντας FEI Titan Cube TEM με τάση ρεύματος επιτάχυνσης 80kV, διορθωτή εικόνας Cs και φασματογράφο Gatan Tridiem και χρόνο καταγραφής των φασμάτων 10 s.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

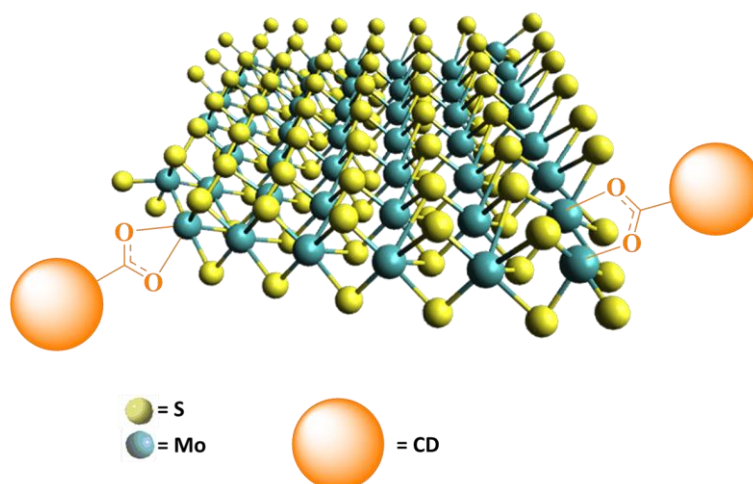
Το αντικείμενο της παρούσας διδακτορικής διατριβής είναι η παρασκευή υβριδικών υλικών, έχοντας ως βάση χαλκογενίδια μετάλλων ή/και γραφένιο, τα οποία παρουσιάζουν φωτοφυσικές και ηλεκτροκαταλυτικές ιδιότητες με στόχο την ανάπτυξη της λειτουργικότητάς τους σε εφαρμογές μετατροπής ενέργειας. Σε αυτό το πλαίσιο, παρασκευάστηκαν υβριδικά υλικά βασισμένα σε διχαλκογενίδια μετάλλων μετάπτωσης χρησιμοποιώντας προσεγγίσεις από «κάτω προς τα πάνω» (bottom-up) και από «πάνω προς τα κάτω» (top-down). Η παρουσίαση και συζήτηση των αποτελεσμάτων αναπτύσσεται σε δυο κεφάλαια τα οποία σχετίζονται με την προσέγγιση που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των διχαλκογενιδίων μετάλλων μετάπτωσης.

Στο **Κεφάλαιο 3**, παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν υβριδικά υλικά τα οποία βασίστηκαν σε διχαλκογενίδια μετάλλων μετάπτωσης που παρασκευάστηκαν με τη χρήση μεθόδων από «κάτω προς τα πάνω». Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκε η παρασκευή του υβριδικού υλικού PMAA-MoS₂ αποτελούμενου από πολυμεθακρυλικό οξύ (PMAA) και MoS₂ χρησιμοποιώντας ακτινοβολία μικροκυμάτων (Σχήμα 15). Το PMAA-MoS₂ έδειξε εξαιρετική σταθερότητα τόσο σε οργανικούς διαλύτες όσο και στο νερό, ενώ ο εύκολος τρόπος τροποποίησης που χρησιμοποιήθηκε μπορεί να εφαρμοστεί για την τροποποίηση των TMDs χρησιμοποιώντας διαφορετικά πολυμερή. Ο χαρακτηρισμός του υβριδικού υλικού πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας φασματοσκοπικές τεχνικές καθώς και θερμοσταθμική ανάλυση, ενώ ο μορφολογικός χαρακτηρισμός έγινε με τη βοήθεια ηλεκτρονικής μικροσκοπίας. Επιπλέον, για την αξιολόγηση των διασπορών του υβριδικού υλικού σε διάφορους διαλύτες χρησιμοποιήθηκε η δυναμική σκέδαση φωτός.



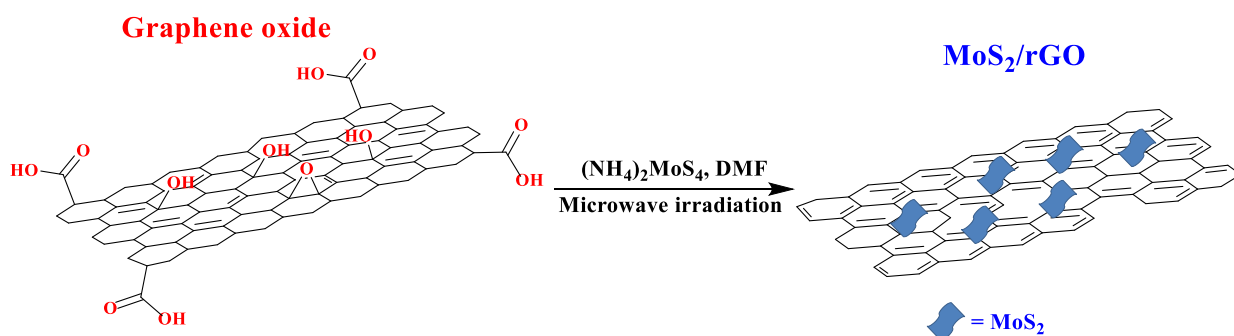
Σχήμα 15. Σχηματική αναπαράσταση της παρασκευής του υβριδικού υλικού PMAA-MoS₂.

Στη συνέχεια, αναπτύχθηκαν συστήματα δότη-δέκτη ηλεκτρονίων MoS₂ με κβαντικές τελείες άνθρακα, προς σχηματισμό υβριδικών υλικών του τύπου CDs/MoS₂ (Σχήμα 16), τα οποία εξετάστηκαν ως ηλεκτροκαταλύτες για την παραγωγή υδρογόνου. Πιο συγκεκριμένα, νανοδομές MoS₂ παρασκευάστηκαν *in situ* και ταυτόχρονα συμπλέχθηκαν ομοιοπολικά με τις CDs οι οποίες φέρουν καρβοξυλικές ομάδες, χρησιμοποιώντας ακτινοβολία μικροκυμάτων. Το νέο υβριδικό υλικό CDs/MoS₂ χαρακτηρίστηκε με φασματοσκοπικές τεχνικές καθώς και με θερμοσταθμική ανάλυση, ενώ παρουσίασε ενίσχυση της ηλεκτροκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου σε σχέση με τα MoS₂.



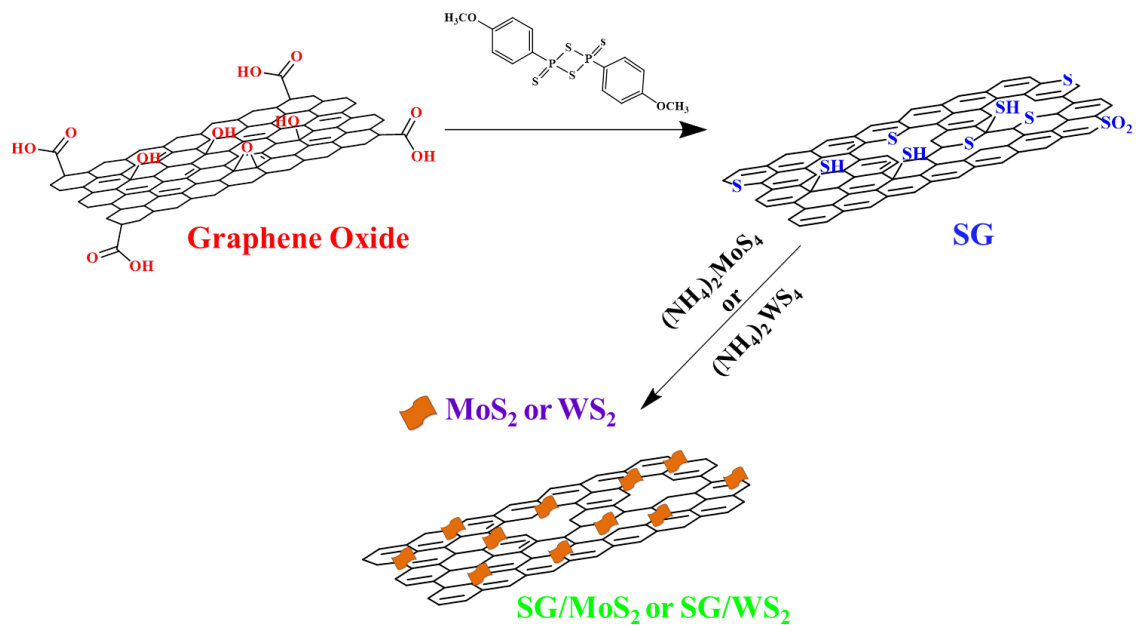
Σχήμα 16. Σχηματική αναπαράσταση του CDs/MoS₂.

Επιπλέον, παρασκευάστηκαν υβριδικά υλικά MoS₂/rGO χρησιμοποιώντας το οξείδιο του γραφενίου (GO) ως υπόστρωμα για την *in situ* ανάπτυξη νανοδομών MoS₂ με την ακτινοβολία μικροκυμάτων (Σχήμα 17). Η ακτινοβολία με μικροκύματα βοήθησε στη θερμική αποσύνθεση της πρόδρομης ένωσης ((NH₄)₂MoS₄) για το σχηματισμό των νανοδομών MoS₂ και την ταυτόχρονη αναγωγή του GO σε ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου (rGO). Στην προσπάθεια να βελτιωθεί η ικανότητα του MoS₂ για την ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου (HER), χρησιμοποιήθηκαν αγώγιμα υποστρώματα, ενώ υιοθετήθηκαν μέθοδοι παρασκευής που οδηγούν στην αύξηση των ενεργών καταλυτικών κέντρων. Σε αυτό το πλαίσιο, παρασκευάστηκαν νανοδομές MoS₂/rGO χρησιμοποιώντας το γραφένιο ως βάση, λόγω της μεγάλης επιφάνειάς του και της εξαιρετικής αγωγιμότητας και σταθερότητας που παρουσιάζει. Επιπλέον, μελετήθηκε η επίδραση των επιμέρους συστατικών των MoS₂/rGO για την HER, εξετάζοντας διάφορες αναλογίες βάρους μεταξύ της πρόδρομης ένωσης που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των MoS₂ και του GO. Τα υβριδικά υλικά χαρακτηρίστηκαν με συμπληρωματικές φασματοσκοπικές τεχνικές καθώς και με θερμοσταθμική ανάλυση, ενώ ο μορφολογικός χαρακτηρισμός τους πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια ηλεκτρονικής μικροσκοπίας. Επιπλέον, εκτός από την παρασκευή και μελέτη νανοδομών MoS₂ κάνοντας χρήση του GO ως «σκληρή βάση» μελετήθηκε η παρασκευή νανοδομών MoS₂ με τη χρήση CaCO₃ ως αναλίσκόμενης «μαλακής βάσης» μελετώντας διαφορετικές αναλογίες βάρους μεταξύ του CaCO₃ και της πρόδρομης ένωσης του MoS₂.



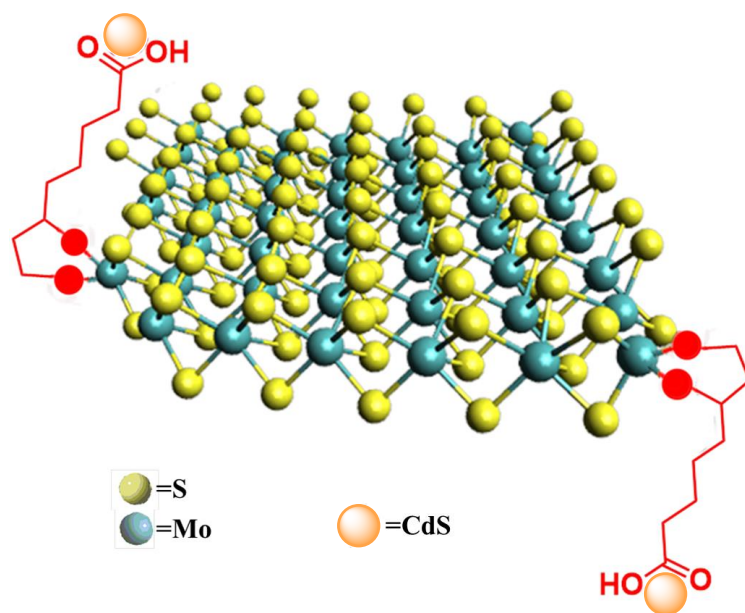
Σχήμα 17. Σχηματική αναπαράσταση της παρασκευής του MoS_2/rGO .

Επίσης, ενσωματώθηκαν άτομα θείου στο πλέγμα του γραφενίου προς σχηματισμό ντοπαρισμένου γραφενίου με θείο (SG) και αναπτύχθηκαν *in situ* νανοδομές MoS_2 και WS_2 από τη θερμική αποσύνθεση των πρόδρομων ανόργανων ενώσεων $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ και $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ που χρησιμοποιήθηκαν, σχηματίζοντας τα υβριδικά υλικά SG/ MoS_2 και SG/ WS_2 αντίστοιχα, όπως παρουσιάζονται στο Σχήμα 18. Επιπλέον, για να γίνει περισσότερο κατανοητός ο ρόλος του υποστρώματος, αλλά και των ανόργανων νανοδομών στα υβριδικά υλικά, παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν νανοδομές SG/ MoS_2 και SG/ WS_2 με δυο διαφορετικές αναλογίες βάρους μεταξύ του SG και των ανόργανων πρόδρομων ενώσεων. Και για τις δυο δομές, οι διαφορετικές αναλογίες παρουσίασαν ενισχυμένη ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου, με τη βέλτιστη να είναι συγκρίσιμη με εκείνη του υλικού αναφοράς (Pt/C), τονίζοντας τον ρόλο της σχετικής αναλογίας βάρους των επιμέρους συστατικών. Ο χαρακτηρισμός των υβριδικών υλικών πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας φασματοσκοπικές τεχνικές καθώς και θερμοσταθμική ανάλυση, ενώ η ηλεκτρονική μικροσκοπία επιβεβαίωσε την επιτυχή παρασκευή τους.



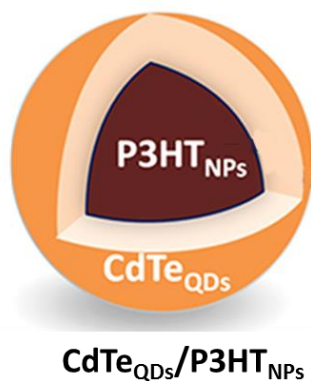
Σχήμα 18. Σχηματική αναπαράσταση της παρασκευής των ετεροδομών SG/MoS₂ και SG/WS₂.

Το **Κεφάλαιο 4**, περιλαμβάνει την παρασκευή υβριδικών υλικών, βασισμένα σε TMDs τα οποία παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας μεθόδους από πάνω προς τα κάτω. Πιο αναλυτικά, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της υγρής αποφλοιώσης και συγκεκριμένα κατεργασία με χλωροσουλφονικό οξύ για την αποφλοιώση MoS₂. Στην συνέχεια τα φύλλα MoS₂ τροποποιήθηκαν με λιποϊκό οξύ, έτσι ώστε να μπορέσουν να αναπτυχθούν και να ακινητοποιηθούν *in situ* σε αυτά νανοσωματίδια θείου καδμίου, σχηματίζοντας το υβριδικό υλικό MoS₂/CdS, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 19. Ο φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός του υβριδικού υλικού επιβεβαίωσε την ηλεκτρονική αλληλεπίδραση μεταξύ των συστατικών που το αποτελούν στη διεγερμένη κατάσταση, ενώ το MoS₂/CdS χαρακτηρίστηκε μορφολογικά με ηλεκτρονική μικροσκοπία. Επιπλέον, κατασκευάστηκαν φωτοηλεκτροχημικά κελιά με το MoS₂/CdS και επιβεβαιώθηκε η μεταφορά ηλεκτρονίων από τα νανοσωματίδια CdS στο MoS₂, όπου το υβριδικό υλικό έδειξε μεγαλύτερη φωτοδραστικότητα σε σχέση με τα υλικά αναφοράς.



Σχήμα 19. Σχηματική αναπαράσταση του MoS_2/CdS .

Επίσης, παρασκευάσθηκαν υβριδικά υλικά αποτελούμενα από νανοσωματίδια πολυ(3-εξυλοθειοφαινίου) (P3HT_{NPs}) και κβαντικές τελείες τελλουριούχου καδμίου (CdTe_{QDs}), τύπου πυρήνα/κελύφους $\text{P3HT}_{\text{NPs}}/\text{CdTe}_{\text{QDs}}$, όπως φαίνεται στο Σχήμα 20. Ο σχηματισμός του $\text{CdTe}_{\text{QDs}}/\text{P3HT}_{\text{NPs}}$ βασίστηκε στον υδροφοβικό χαρακτήρα των P3HT_{NPs} , τα οποία σχηματίστηκαν *in situ* κατά την ανάμειξη του πολυ(3-έξυλο θειοφαινίου) με τις υδρόφιλες CdTe_{QDs} . Στο υβριδικό υλικό επιβεβαιώθηκαν ηλεκτρονιακές αλληλεπιδράσεις στην διεγερμένη κατάσταση μεταξύ των επιμέρους συστατικών, οι οποίες έδειξαν τη μεταφορά ηλεκτρονίων από τις CdTe_{QDs} στα P3HT_{NPs} . Με τη βοήθεια της ηλεκτροχημείας αλλά και με τη μελέτη των φωτοηλεκτροχημικών ιδιοτήτων του συστήματος επιβεβαιώθηκε η συμπεριφορά των P3HT_{NPs} ως δέκτη ηλεκτρονίων, ενώ η μορφολογική ανάλυση του υβριδικού υλικού πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας.



Σχήμα 20. Σχηματική αναπαράσταση του $\text{CdTe}_{\text{QDs}}/\text{P3HT}_{\text{NPs}}$.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΒΑΣΙΣΜΕΝΑ ΣΕ ΔΙΧΑΛΚΟΓΕΝΙΔΙΑ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ ΜΕΣΩ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗΣ «ΑΠΟ ΚΑΤΩ ΠΡΟΣ ΤΑ ΠΑΝΩ»

3.1 Εισαγωγή

Τα διχαλκογενίδια των μετάλλων μετάπτωσης έχουν συγκεντρώσει ιδιαίτερο ερευνητικό ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια εξαιτίας των καινοτόμων δομικών χαρακτηριστικών και ιδιοτήτων τους.^{87,160} Οι στοιβάδες από τις οποίες αποτελούνται τα TMDs, δηλαδή οι ατομικές στρώσεις μετάλλων μετάπτωσης οι οποίες βρίσκονται ανάμεσα σε στρώσεις ατόμων χαλκογόνου, συγκρατούνται μεταξύ τους με δυνάμεις van der Waals και μπορούν να παρακαμφτούν εφαρμόζοντας την «από πάνω προς τα κάτω» προσέγγιση. Οι προσεγγίσεις «από πάνω προς τα κάτω» περιλαμβάνουν την αποφλοίωση του υλικού βάσης προς μόνο- ή/και ολιγοστοιβαδικά δισδιάστατα υλικά. Για παράδειγμα, η αποφλοίωση με την εφαρμογή υπερήχων^{121,162,163,164} αποτελεί μια «από πάνω προς τα κάτω» προσέγγιση, με την οποία τα TMDs που προκύπτουν παρουσιάζουν δραματικά διαφορετικές ιδιότητες από το υλικό βάσης.¹⁶⁵ Για την αποφλοίωση του MoS₂ χρησιμοποιείται συνήθως η αποφλοίωση σε υγρή φάση, η οποία μπορεί να οδηγήσει σε διαφορετικούς πολυτύπους TMDs, δηλαδή σε ημιαγώγιμα φύλλα με τριγωνική γεωμετρία¹²⁴ ή σε μεταλλικά φύλλα με οκταεδρική γεωμετρία.¹⁶⁴ Εκτός από τις «από πάνω προς τα κάτω» προσεγγίσεις, τα TMDs μπορούν να παρασκευαστούν χρησιμοποιώντας τεχνικές «από κάτω προς τα πάνω» κατά τις οποίες θερμική αποσύνθεση μικρότερων μορίων που περιλαμβάνουν τα χημικά στοιχεία των διαφόρων TMDs οδηγεί στο δισδιάστατο υλικό-στόχο. Το διθειούχο μολυβδαίνιο (MoS₂) και το διθειούχο βολφράμιο (WS₂) έχουν μελετηθεί περισσότερο από τα TMDs και έχουν δείξει υποσχόμενα αποτελέσματα στις ενεργειακές εφαρμογές¹⁶⁶⁻¹⁷⁰ αλλά και στην φώτο- και ηλεκτροκατάλυση^{171,172} λόγω των οπτοηλεκτρονικών ιδιοτήτων^{87,173} και της ηλεκτρικής τους αγωγιμότητας.⁸⁷

Παρόλα αυτά, η κακή διασπορά που παρουσιάζουν τα TMDs στους κοινούς οργανικούς διαλύτες αποτελεί εμπόδιο στην εξέλιξη αλλά και στην πλήρη αξιοποίησή τους σε εφαρμογές που απαιτούν την επεξεργασία με τη μορφή λεπτών υμενίων. Προς αυτή την κατεύθυνση, έχουν πραγματοποιηθεί μελέτες για τη χημική τροποποίηση των TMDs. Παραδείγματα περιλαμβάνουν αντιδράσεις με οργανο-ιωδιδία,¹¹⁰ διαζωνιακά άλατα,¹⁴⁵ θειόλες^{142,143,174,175} καθώς και συναρμογή¹⁴⁶ ατόμων θείου που βρίσκονται στην επιφάνεια των TMDs με οργανομεταλλικές ενώσεις που φέρουν ομάδες καρβοξυλίων.

Σε ένα διαφορετικό παράδειγμα, μελετήθηκε ο *in situ* πολυμερισμός των αποφλοιωμένων φύλλων MoS₂ με πολυ(ακρυλικό οξύ) και πολυ(ακρυλαμίδιο) για την παρασκευή υβριδικών υλικών τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για να παρασκευαστούν αυτοοργανωμένα στοιβάδα-στοιβάδα υμένα (self-assembled layer-by-layer films).¹⁷⁶ Επιπλέον, ο έλεγχος των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων των ημιαγωγικών TMDs είναι απαραίτητος για την αξιοποίησή τους σε εφαρμογές ενέργειας. Προς αυτή την κατεύθυνση, ανάμεσα στις περίπλοκες διαδικασίες που χρησιμοποιούνται για την τροποποίηση των TMDs, έχουν αναπτυχθεί και εύκολοι τρόποι που περιλαμβάνουν την ενσωμάτωση φωτοενεργών ή/και ηλεκτοενεργών ενώσεων με στόχο να ρυθμίσουν τις οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες των TMDs.¹⁷⁷ Οι μελέτες που έχουν διεξαχθεί για την ομοιοπολική τροποποίηση των TMDs έχουν βοηθήσει στο να διευρυνθεί το πεδίο των εφαρμογών τους. Συγκεκριμένα, η πρόσφατη μελέτη που περιελάμβανε τη δημιουργία ομοιοπολικού δεσμού μεταξύ των 1,2-διθειολανίων και του αποφλοιωμένου MoS₂, η οποία οδήγησε στην αύξηση της διαλυτότητας του τελευταίου,¹⁴⁷ χρησιμοποιήθηκε για τη δημιουργία καινοτόμων υβριδικών υλικών που κατέχουν ενδιαφέρουσες φωτοφυσικές¹³⁶ και ηλεκτροκαταλυτικές¹⁷⁸ ιδιότητες. Σε ένα πρόσφατο παράδειγμα, τροποποιημένα TMDs με 1,2-διθειολάνιο προσδέθηκαν ομοιοπολικά με κβαντικές τελείες άνθρακα δημιουργώντας υβριδικά δότη-δέκτη ηλεκτρονίων.¹⁷⁹

Οι κβαντικές τελείες άνθρακα (CDs) έχουν χρησιμοποιηθεί αρκετά τα τελευταία χρόνια σε εφαρμογές μετατροπής ενέργειας^{180,181} λόγω της φωτοχημικής σταθερότητά τους,¹⁸² της καλής διαλυτότητάς τους σε υδατικούς αλλά και σε οργανικούς διαλύτες,^{183,184} της απορρόφησης και της εκπομπής τους στο ορατό φάσμα¹⁸⁵ και λόγω των εύκολων και φιλικών προς το περιβάλλον μεθόδων παρασκευής τους.^{43,186} Επιπλέον, ανάλογα με τις πρόδρομες ενώσεις που χρησιμοποιούνται μπορούν να φέρουν διάφορες λειτουργικές ομάδες οι οποίες είναι χρήσιμες για τη σύζευξη διάφορων μορίων για την παρασκευή υβριδικών υλικών δότη-δέκτη ηλεκτρονίων, στα οποία οι CDs παρουσιάζουν διττό ρόλο (δότη-δέκτη ηλεκτρονίων) ανάλογα με το υλικό σύζευξης.⁵¹⁻⁵⁴

Εκτός από τις προσεγγίσεις «από πάνω προς τα κάτω» που έχουν χρησιμοποιηθεί για την αποφλοίωση των TMDs από το υλικό βάση και τη μετέπειτα τροποποίησή τους, η τροποποίηση των TMDs που προέρχονται από τεχνικές «από κάτω προς τα πάνω» έχει παραμείνει κατά κύριο λόγο ανεξερεύνητη. Παρόλο που η θερμική ή η υδροθερμική αποσύνθεση των ανόργανων ή/και των οργανομεταλλικών ενώσεων που χρησιμοποιούνται ως πρόδρομες ενώσεις για τα μέταλλα ή τα χαλκογόνα των TMDs έχει αναφερθεί και μελετηθεί,^{187,188} η εφαρμογή αυτής της προσέγγισης για την

τροποποίηση TMDs δεν έχει διερευνηθεί σε μεγάλο βαθμό. Επιπλέον, η ομοιοπολική τροποποίηση των TMDs με φωτοενεργά υλικά, όπως οι κβαντικές τελείες άνθρακα για την ανάπτυξη υβριδικών υλικών δότη-δέκτη ηλεκτρονίων κάνοντας χρήση εύκολων και γρήγορων «από κάτω προς τα πάνω» μεθόδων χρειάζεται περισσότερη διερεύνηση.

Τα τελευταία χρόνια τα TMDs και ιδιαίτερα τα MoS₂ και WS₂ έχουν εξετασθεί ως ηλεκτροκαταλύτες για την παραγωγή υδρογόνου. Μέχρι στιγμής οι πιο αποδοτικοί ηλεκτροκαταλύτες για την παραγωγή υδρογόνου είναι βασισμένοι στην πλατίνα, ενώ τα TMDs έχουν δείξει υποσχόμενα αποτελέσματα πετυχαίνοντας υψηλότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος σε χαμηλές τιμές υπέρτασης.¹⁸⁹⁻¹⁹⁴ Επιπλέον, από πειραματικές μελέτες έχει προκύψει πως οι ατέλειες που βρίσκονται στις άκρες του MoS₂ προσφέρουν κυρίως καταλυτικά κέντρα για την αντίδραση παραγωγής υδρογόνου ενώ το πλέγμα παραμένει κατά κανόνα αδρανές.¹⁹⁵ Επειδή, η καταλυτική ικανότητα των TMDs για την HER σχετίζεται άμεσα με τον αριθμό των εκτεθειμένων άκρων, οι έρευνες έχουν επικεντρωθεί στην παρασκευή TMDs με αυξημένη πυκνότητα ενεργών κέντρων χρησιμοποιώντας διάφορες τεχνικές σύνθεσης ώστε να καταφέρουν να ελέγξουν τα άκρα ή/και τις ατέλειες^{193,196-198} ή/και ακόμα προάγοντας τη μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ του ηλεκτροδίου και του ηλεκτροκαταλύτη. Συγκεκριμένα, η υιοθέτηση συνθετικών προσεγγίσεων από «κάτω προς τα πάνω» βοηθά στην εισαγωγή αλλά και στην προσαρμογή των ατελειών στο πλέγμα των TMDs, καθώς οι ατέλειες προκαλούν το σπάσιμο του κρύσταλλου αυξάνοντας με αυτό τον τρόπο την προσβάσιμη εσωτερική επιφάνεια, οδηγώντας σε αύξηση της πυκνότητας των ενεργών κέντρων για την αντίδραση παραγωγής υδρογόνου (hydrogen evolution reaction – HER), ευνοώντας την αποδοτικότερη παραγωγή υδρογόνου.¹⁹⁹⁻²⁰⁰ Επιπλέον, η «από κάτω προς τα πάνω» τεχνική για την παρασκευή TMDs βοηθά στην εισαγωγή αγώγιμων υποστρωμάτων για την ενίσχυση της ηλεκτροκαταλυτικής δράσης των TMDs.²⁰¹ Συγκεκριμένα, η ενσωμάτωση των TMDs σε υποστρώματα με μεγάλη επιφάνεια μπορεί να οδηγήσει στην αύξηση του αριθμού των ενεργών άκρων, ενώ η χρήση αγώγιμων υποστρωμάτων όπως το γραφένιο εξασφαλίζει τη γρήγορη και χωρίς απώλειες μεταφορά των ηλεκτρονίων.

Λαμβάνοντας υπόψη όλα τα παραπάνω, γίνεται αντιληπτό πως προκειμένου να αυξηθεί η καταλυτική ικανότητα των TMDs για την παραγωγή υδρογόνου πρέπει να αναπτυχθούν νανοδομές βασισμένες σε αυτά με όσο το δυνατόν ελεύθερα καταλυτικά κέντρα.²⁰¹ Όπως είναι λογικό, τα πιο δημοφιλή πρωτόκολλα για την παρασκευή νανοδομών βασισμένων σε TMDs με αυξημένα ενεργά κέντρα για την αντίδραση

παραγωγής υδρογόνου είναι εκείνα που περιλαμβάνουν χαμηλές θερμοκρασίες και μικρούς χρόνους, ενώ συνήθως περιλαμβάνουν την αναγωγή κάποιου άλατος του μετάλλου. Για παράδειγμα, έχουν αναπτυχθεί νανοδομές MoS_2 χρησιμοποιώντας τετραθειομολυβδαινικό αμμώνιο (ammonium tetrathiomolybdate - ATTM) διαλυμένο σε DMF με ακτινοβολία με μικροκύματα σε διάφορες θερμοκρασίες (190-260 °C).^{133,192} Σε άλλα παραδείγματα, έχει αναφερθεί η ανάπτυξη νανοδομών MoS_2 παρουσία «σκληρής βάσης», όπως νανοσωλήνες άνθρακα¹⁴ ή οξειδωμένα φύλλα γραφενίου,^{132,133,202} χρησιμοποιώντας ακτινοβολία μικροκυμάτων. Παρόλο που οι δομικές αλλά και οι ηλεκτροκαταλυτικές ιδιότητες των νανοδομών MoS_2 βασισμένων σε «σκληρές βάσεις» για την παραγωγή υδρογόνου έχουν μελετηθεί,^{133,192} ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη των επιμέρους συστατικών των δομών αυτών στην ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου όπως και η ανάπτυξη αντίστοιχων νανοδομών χρησιμοποιώντας μια αναλίσκόμενη βάση.

Γενικά, το γραφένιο έχει χρησιμοποιηθεί ως υπόστρωμα για διάφορους ηλεκτροκαταλύτες¹⁷¹ και πιο συγκεκριμένα για τα TMDs,^{71,132,133,203-207} εξαιτίας της εξαιρετικής του αγωγιμότητας και της χημικής του σταθερότητας. Επιπλέον, η εισαγωγή ετεροατόμων στο δίκτυο του γραφενίου τροποποιεί τις ηλεκτρικές ιδιότητές του ενισχύοντας την καταλυτική δραστηριότητα. Συγκεκριμένα, η ενίσχυση της καταλυτικής δραστηριότητας στο ντοπαρισμένο γραφένιο αποδίδεται στη διαφορά ηλεκτρωνητικότητας μεταξύ του άνθρακα και του στοιχείου που εισέρχεται στο πλέγμα, το οποίο πολώνει τα γειτονικά άτομα άνθρακα στο γραφενικό πλέγμα βοηθώντας έτσι την παραγωγή υδρογόνου. Κάτι τέτοιο διαπιστώθηκε στην περίπτωση των υβριδικών υλικών MoS_2 με γραφένιο ντοπαρισμένο με άζωτο (N-doped graphene/ MoS_2), τα οποία έδειξαν πολύ καλή καταλυτική δραστηριότητα για την HER.^{208,209} Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το ντοπάρισμα του γραφενίου και με άτομα εκτός του αζώτου, τα οποία είναι ηλεκτρονιακά πιο πλούσια από τον άνθρακα (n-type) με σκοπό να χρησιμοποιηθεί ως υπόστρωμα για ηλεκτροκαταλύτες για την παραγωγή υδρογόνου. Ένα τέτοιο παράδειγμα αποτελεί η εισαγωγή ατόμων θείου στο πλέγμα του γραφενίου (Sulfur-doped graphene-SG).²¹⁰ Η διαφορά ηλεκτρωνητικότητας ανάμεσα στο S και τον C είναι μικρή σε σύγκριση με άλλες προσμίξεις τύπου-n, όπως για παράδειγμα ανάμεσα στο N και τον C, το οποίο συνεπάγεται την ύπαρξη ενός διαφορικού μηχανισμού στον οποίο μπορεί να αποδοθεί η βελτίωση της αντίδρασης παραγωγής υδρογόνου.²¹¹ Πιο συγκεκριμένα, η ενσωμάτωση του θείου στο πλέγμα του γραφενίου τροποποιεί

την ηλεκτρονιακή δομή του τελευταίου προκαλώντας τη μη ομοιόμορφη κατανομή πυκνότητας spin εξαιτίας της αναντιστοιχίας των εξωτερικών τροχιακών των ατόμων θείου και άνθρακα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της πυκνότητας φορτίου αλλά και της ενίσχυσης της ηλεκτροκαταλυτικής δραστηριότητας του SG.²¹²

Λαμβάνοντας υπόψη όλα τα παραπάνω πραγματοποιήθηκε (1) τροποποίηση του MoS₂ με πολυ(μεθακρυλικό οξύ για την ανάπτυξη του υβριδικού υλικού PMAA-MoS₂, (2) σύζευξη του MoS₂ με κβαντικές τελείες άνθρακα για την παρασκευή και μελέτη του υβριδικού υλικού CDs/MoS₂ για την ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου (3) παρασκευή και μελέτη νανοδομών MoS₂ υποστηριζόμενου τόσο σε «σκληρή» (GO) όσο και σε αναλίσκόμενη βάση (CaCO₃), ως ηλεκτροκαταλύτες για την παραγωγή υδρογόνου, και (4) ανάπτυξη και μελέτη νανοδομών MoS₂ σε ντοπαρισμένο με θείο γραφένιο (SG) για τη μελέτη της δραστηριότητάς τους για την ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου.

3.2 Υβριδικά υλικά πολυ(μεθακρυλικού οξέος)-διθειούχου μολυβδαινίου: σύνθεση και χαρακτηρισμός²¹³

3.2.1 Πειραματική διαδικασία

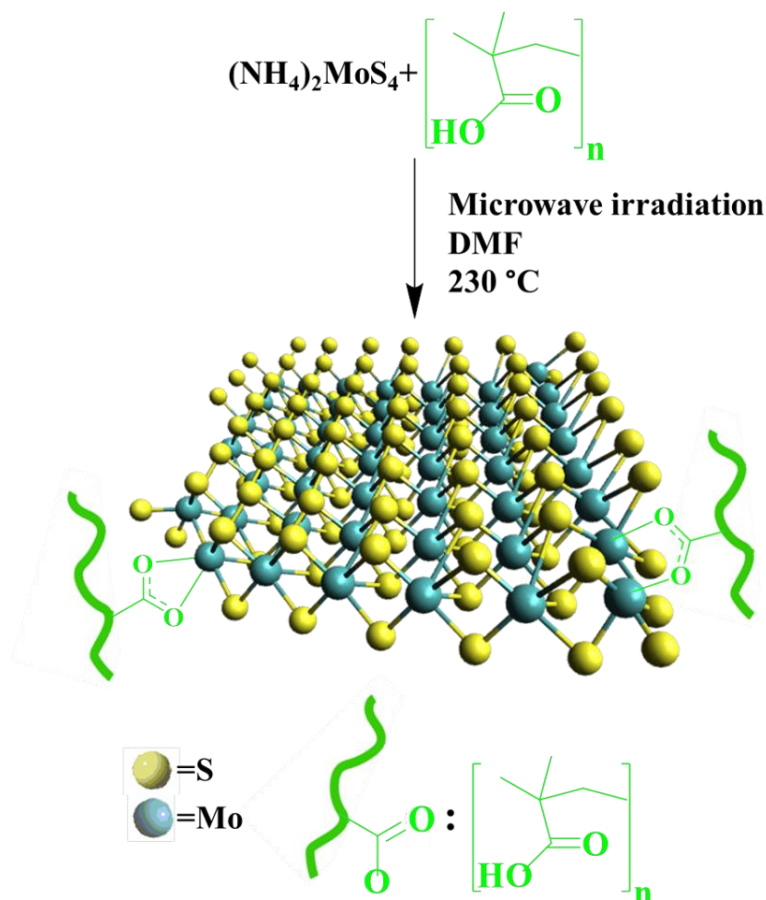
Παρασκευή του PMAA-MoS₂. Για την παρασκευή του υβριδικού υλικού χρησιμοποιήθηκε ακτινοβολία μικροκυμάτων. Συγκεκριμένα, (NH₄)₂MoS₄ (10 mg) διαλύθηκαν σε DMF (3 mL) και το μίγμα κατεργάσθηκε σε λουτρό υπερήχων για 30 min. Στη συνέχεια προστέθηκε PMAA (30 mg) στο μίγμα της αντίδρασης και ακολούθως εφαρμόσθηκε ακτινοβολία μικροκυμάτων στους 230°C για 2 ώρες. Έπειτα το μείγμα καθαρίστηκε με φίλτρο πολυτετραφθοροαιθυλενίου (Polytetrafluoroethylene-PTFE) με μέγεθος πόρων 0,2 μm, το στερεό υπόλειμμα εκπλύθηκε με DMF και μεθανόλη για να αποκτηθεί τελικώς το PMAA-MoS₂ ως σκόνη.

Μελέτες διασποράς. Για να πραγματοποιηθούν οι μελέτες διαλυτοποίησης/διασποράς του PMAA-MoS₂ χρησιμοποιήθηκε απεσταγμένο νερό σε pH 3, 7 και 10, καθώς και μεθανόλη, διμεθυλοφορμαμίδιο και 1,4-διοξάνη. Όλα τα δείγματα έμειναν στο λουτρό υπερήχων για 30 min πριν την πραγματοποίηση των μετρήσεων.

3.2.2 Αποτελέσματα και συζήτηση

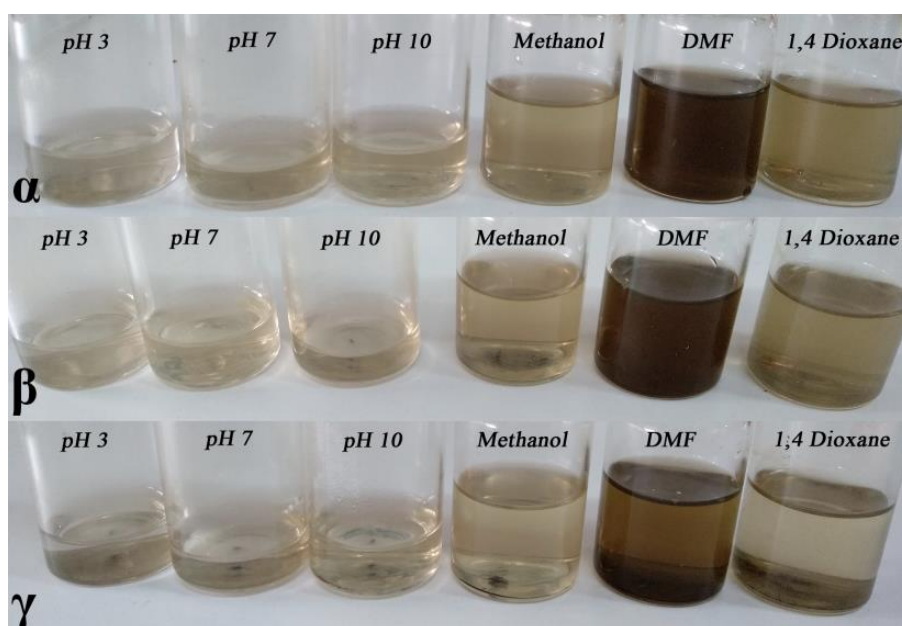
Σε αυτό το υποκεφάλαιο περιγράφεται ένα εύκολο και γρήγορο πρωτόκολλο που περιλαμβάνει την «από κάτω προς τα πάνω» προσέγγιση για την *in situ* παρασκευή και τροποποίηση του MoS₂ με πολυ(μεθακρυλικό οξύ) (PMAA). Το PMAA είναι ένας πολυηλεκτρολύτης που λόγω των πλούσιων σε ηλεκτρόνια ιονισμένων ομάδων που φέρει, επιτρέπει την καλύτερη διασπορά του τροποποιημένου MoS₂ σε υδατικά διαλύματα και ταυτόχρονα επιτρέπει τη σύμπλεξη με τα άτομα μολυβδαινίου του MoS₂ που υπολείπονται σε ηλεκτρόνια.

Η παρασκευή του MoS₂ πραγματοποιήθηκε με τη θερμική αποσύνθεση¹³³ του τετραθειομολυβδαινικού αμμωνίου με ακτινοβολία μικροκυμάτων, η οποία αποτελεί μια αποτελεσματική και φιλική προς το περιβάλλον μέθοδο για την παρασκευή TMDs. Η προσθήκη του PMAA στο μίγμα της αντίδρασης επέτρεψε τη σύνθεση του υβριδικού υλικού PMAA-MoS₂ μέσω συμπλοκοποίησης των καρβονυλικών ομάδων του PMAA με το Mo του MoS₂ όπως περιγράφεται στο Σχήμα 21.



Σχήμα 21. Σχηματική αναπαράσταση της παρασκευής του MoS₂ και της ταυτόχρονης τροποποίησής του με το PMAA μέσω της ακτινοβολίας μικροκυμάτων.

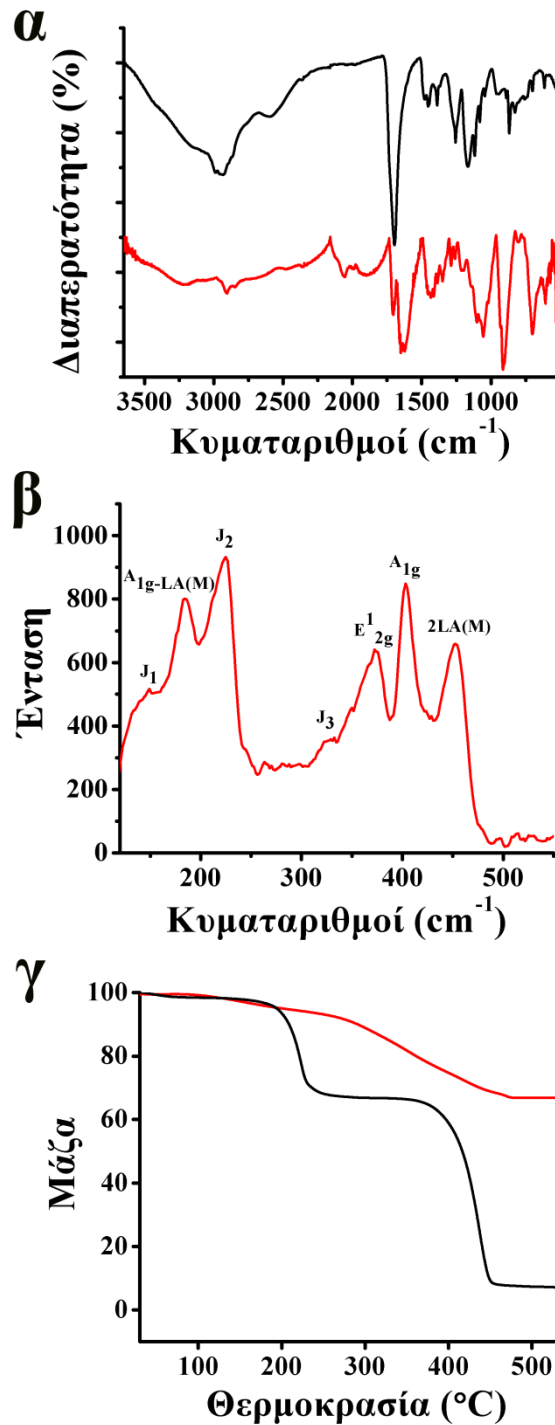
Το υβριδικό υλικό καθαρίστηκε εκτενώς με DMF και μεθανόλη σε φίλτρο PTFE (0,2 μm μέγεθος πόρων). Το PMAA-MoS₂ έδωσε σταθερές διασπορές σε διάφορους διαλύτες, όπως DMF, μεθανόλη, νερό και 1, 4-διοξάνη με συγκεντρώσεις 0,1 mg/mL. Στην Εικόνα 7 παρουσιάζονται οι διασπορές του υβριδικού υλικού στους διάφορους διαλύτες με την πάροδο του χρόνου. Το υβριδικό υλικό παρουσίασε καλύτερη διασπορά σε όλους τους διαλύτες που εξετάστηκαν, το οποίο αποτέλεσε την πρώτη ένδειξη για την επιτυχή παρασκευή του, καθώς το MoS₂ είναι μη διαλυτό σε αυτούς. Αξίζει να σημειωθεί πως οι διασπορές ήταν αρκετά σταθερές για μεγάλο χρονικό διάστημα χωρίς σημάδια καθίζησης, όπως φαίνεται στην Εικόνα 7.



Εικόνα 7. Διασπορές του PMAA-MoS₂ (0,1 mg/mL) σε νερό (pH 3, 7 και 10), μεθανόλη, DMF και 1,4-διοξάνη (από αριστερά προς τα δεξιά, αντίστοιχα), (α) αμέσως μετά την επεξεργασία τους σε λουτρό υπερήχων, και μετά από (β) 4 ώρες, και (γ) 24 ώρες.

Στη συνέχεια, το υβριδικό υλικό χαρακτηρίστηκε με φασματοσκοπία ATR-IR με την οποία επιβεβαιώθηκε η παρασκευή του, όπως φαίνεται στην Εικόνα 8α. Συγκεκριμένα, στο φάσμα ATR-IR του PMAA η δόνηση τάσεως του καρβονυλίου του καρβοξυλικού οξέος είναι εμφανής στους 1705 cm⁻¹, ενώ η αντίστοιχη ταινία στο φάσμα του PMAA-MoS₂ έχει μετατοπιστεί σε χαμηλότερους κυματάρθμους, συγκεκριμένα στους 1633 cm⁻¹ εξαιτίας της συμπλοκοποίησής του με το Mo. Το ίδιο παρατηρήθηκε και για τις ταινίες που αντιστοιχούν στις δονήσεις των C-O του PMAA στους 1263 και 1174 cm⁻¹,²¹⁴ οι οποίες στο φάσμα του υβριδικού υλικού έχουν μετατοπιστεί στους 1196 και 1102 cm⁻¹, ενώ στο φάσμα του τελευταίου παρατηρούνται δονήσεις στους 2991 και 2928 cm⁻¹ που αντιστοιχούν στις δονήσεις έκτασης του δεσμού C-H.

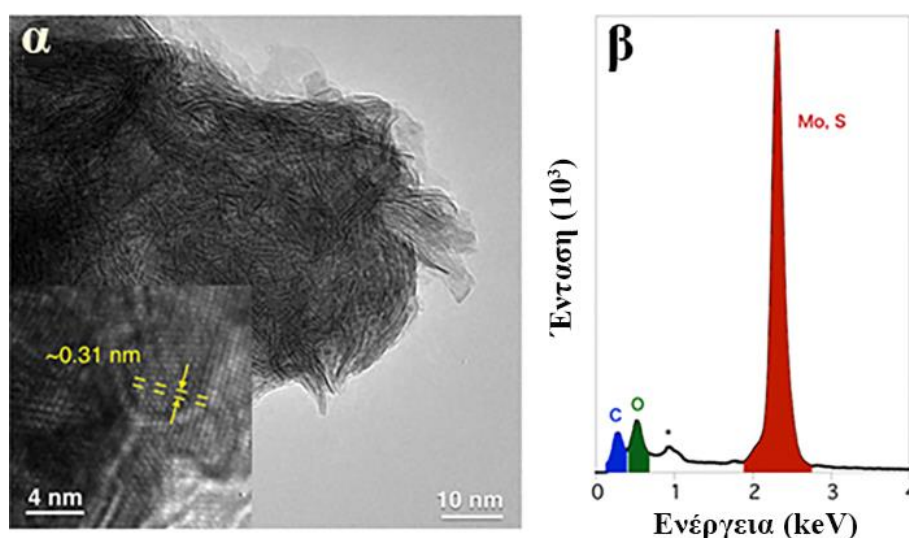
Επιπλέον, το υβριδικό υλικό χαρακτηρίστηκε με φασματοσκοπία Raman. Πιο συγκεκριμένα, στο φάσμα Raman του PMAA-MoS₂ είναι εμφανείς οι χαρακτηριστικές ταινίες του MoS₂ στους 373, 404 και 452 cm⁻¹ που αντιστοιχούν στις δονήσεις E¹_{2g} εντός επιπέδου, και εκτός επιπέδου A_{1g}, και στις δονήσεις 2LA(M) οι οποίες σχετίζονται με τις ατέλειες στο πλέγμα αντίστοιχα, όπως φαίνεται στην Εικόνα 8β.^{215,216} Επιπλέον, η ενίσχυση των ταινιών που παρατηρήθηκε στις χαμηλότερες συχνότητες και συγκεκριμένα στους 184 cm⁻¹ και 150, 224 και 325 cm⁻¹, αντιστοιχούν στις δονήσεις A_{1g}(M)-LA(M) και J₁, J₂ και J₃, αντίστοιχα, ενώ ο μεταλλικός χαρακτήρας των MoS₂ δομών επιβεβαιώνεται από τις δονήσεις των φωνονίων J₁-J₃.^{215,216} Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις θερμοσταθμικής ανάλυσης υπό αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου προκειμένου να υπολογιστεί το ποσοστό του PMAA στο υβριδικό υλικό. Συγκεκριμένα, στην Εικόνα 8γ, στο θερμογράφημα του PMAA παρατηρήθηκε απώλεια μάζας 25% μεταξύ των θερμοκρασιών 200-250 °C η οποία δηλώνει την απώλεια των καρβοξυλικών ομάδων, ενώ η απώλεια μάζας μέχρι τους 450 °C αποδίδεται στην πυρόλυση του σκελετού του πολυμερούς.²¹⁷ Στο θερμογράφημα του PMAA-MoS₂ παρατηρείται μια μικρή απώλεια μάζας μέχρι τους 200 °C εξαιτίας των παγιδευμένων διαλυτών στο υλικό, ενώ η 10% απώλεια μάζας που καταγράφεται στους 200-300 °C αποδίδεται στην απομάκρυνση των καρβοξυλικών ομάδων του PMAA. Τέλος, η απώλεια μάζας 25% στο θερμοκρασιακό εύρος 300-450 °C οφείλεται στην πυρόλυση του σκελετού του πολυμερούς. Από το γράφημα TGA υπολογίστηκε η ποσότητα του πολυμερούς στο PMAA-MoS₂, η οποία είναι μια μονάδα μεθακρυλικού οξέως ανά 307 μονάδες MoS₂.



Εικόνα 8. (α) Φάσματα ATR-IR για τα PMAA (μαύρο) και PMAA-MoS₂ (κόκκινο). (β) Φάσμα Raman για το PMAA-MoS₂, $\lambda_{exc} = 633$ nm και (γ) Θερμοσταθμική ανάλυση για το PMAA-MoS₂ (κόκκινο) και PMAA (μαύρο).

Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός του υβριδικού υλικού πραγματοποιήθηκε με μικροσκοπία TEM, όπως φαίνεται στην Εικόνα 9, η οποία έδειξε την ύπαρξη PMAA-MoS₂ ολιγοστρωματικών δομών. Η απόσταση των ενδιάμεσων στρώσεων του MoS₂ στο PMAA-MoS₂ είναι $0,62 \pm 0,1$ nm, που συμφωνεί με την αντίστοιχη απόσταση του

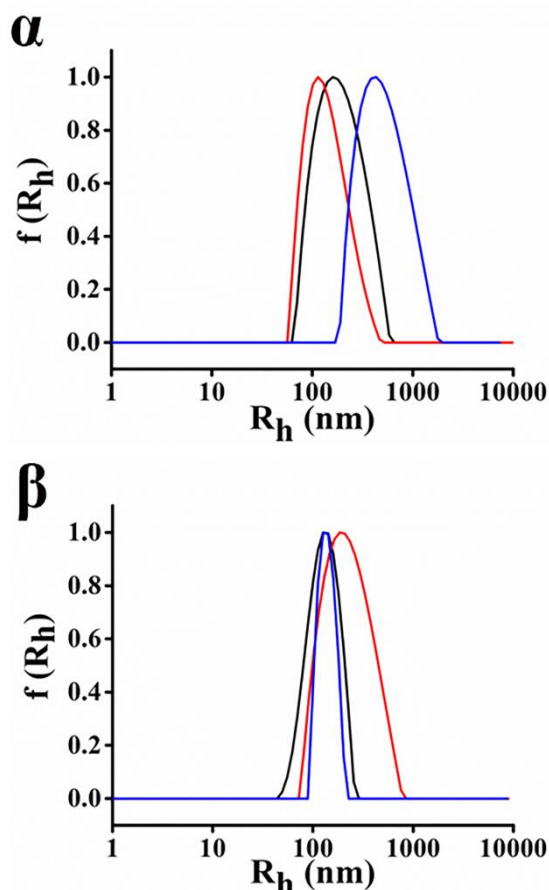
MoS₂ στο υλικό βάση. Η κρυσταλλικότητα του MoS₂ παρουσιάζεται στην ένθετη Εικόνα 9α, με απόσταση πλέγματος (lattice spacing) 0,31 nm που αντιστοιχεί στο (004) κρυσταλλικό επίπεδο και συμφωνεί με παλαιότερες μελέτες.^{161,168-170} Επιπλέον, η φασματοσκοπία EDX (Εικόνα 9β) για την αντίστοιχη περιοχή έδειξε κορυφές που αντιστοιχούν σε άτομα C, Mo, O και S, όπου η ύπαρξη των ατόμων Mo και S αποδίδεται στο MoS₂ ενώ τα C, και O στο πολυμερές. Ακόμη, το γεγονός ότι στο φάσμα EDX, τα άτομα C, και O συνοδεύονται πάντα από τα άτομα Mo και S επιβεβαιώνει την επιτυχημένη την τροποποίηση του MoS₂ με το PMAA.



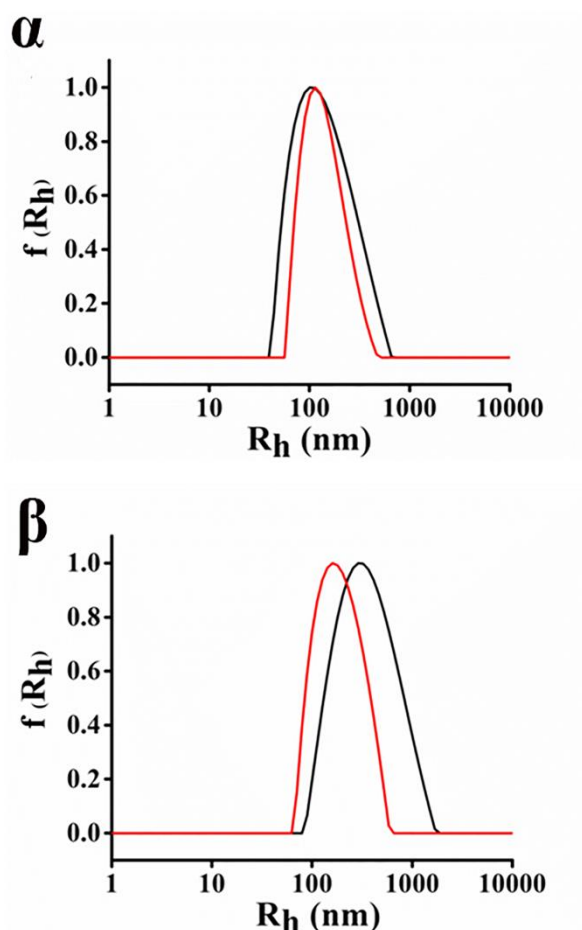
Εικόνα 9. (α) Εικόνα TEM και εικόνα υψηλής ανάλυσης TEM (ένθετη) και (β) φάσμα EDX του PMMA-MoS₂. Η κορυφή με * αποδίδεται σε Cu που οφείλεται στο δειγματοφόρα που χρησιμοποιήθηκε.

Προκειμένου να συλλεγούν πληροφορίες για τη διασπορά, τη φύση της κolloειδούς διασποράς αλλά και τις ιδιότητες του διαλύματος του PMMA-MoS₂ πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS) σε πολικούς διαλύτες οι οποίοι επιτρέπουν την καλή διασπορά του υβριδικού υλικού. Στον Πίνακα 2 συνοψίζονται οι τιμές της υδροδυναμικής ακτίνας (R_h) για το PMAA-MoS₂ σε σύγκριση με εκείνες για το MoS₂. Η ανάλυση των μετρήσεων DLS πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας τη μέθοδο CONTIN, σε αραιά διαλύματα προκειμένου να αποφευχθούν φαινόμενα απορρόφησης και να ελαττωθούν οι αλληλεπιδράσεις εντός του υβριδικού υλικού. Η ανάλυση με τη μέθοδο CONTIN έδειξε πως η R_h του PMMA-MoS₂ αυξάνεται μειώνοντας την πολικότητα του διαλύτη, όπως φαίνεται από την Εικόνα 10^α, γεγονός που υποδηλώνει αυξανόμενη συσσωμάτωση. Επιπλέον, στα υδατικά διαλύματα με pH 3 το υβριδικό υλικό σχηματίζει μεγαλύτερα συσσωματώματα, ενώ αυξάνοντας το pH του διαλύματος παρατηρήθηκε μείωση της R_h και μικρότερες πολυδιασπορές (Εικόνα 10β). Οι

παραπάνω παρατηρήσεις αποδίδονται στην πρωτονίωση των καρβοξυλικών ομάδων του PMAA σε pH 3, το οποίο μειώνει την υδροφιλικότητα του υλικού, οδηγώντας έτσι στη δημιουργία λιγότερων συσσωματωμάτων. Σε αντίθεση, σε μεγαλύτερες τιμές όπως στο pH 10, παρατηρήθηκε αποπρωτονίωση των καρβοξυλικών ομάδων και το PMAA αποκτά αρνητικό φορτίο και ως εκ τούτου οι πολυμερικές αλυσίδες απωθούνται και αναγκάζονται να τεντωθούν,²¹⁸ οδηγώντας σε καλύτερες διασπορές και στη δημιουργία λιγότερων συσσωματωμάτων. Στην περίπτωση του MoS₂, οι μετρήσεις DLS κατάφεραν να πραγματοποιηθούν μόνο σε DMF και μεθανόλη, καθώς στις διασπορές με 1,4 διοξάνη και νερό παρατηρήθηκε άμεση καθίζηση. Επιπρόσθετα, η ανάλυση CONTIN για το MoS₂ όπως φαίνεται στην Εικόνα 11, έδειξε πως η R_h αυξάνεται σε πιο πολικούς διαλύτες. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων DLS επιβεβαίωσαν την επιτυχή παρασκευή και συμπλοκοποίηση του υβριδικού υλικού, ενώ η καλή διασπορά του PMAA-MoS₂ στους οργανικούς διαλύτες και ιδιαίτερα στο νερό επιτεύχθηκε λόγω της παρουσίας του πολυμερούς σε αυτό.



Εικόνα 10. Ανάλυση CONTIN της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης των μετρήσεων DLS για το PMAA-MoS₂ σε (α) μεθανόλη (κόκκινο), DMF (μαύρο), 1,4-διοξάνη (μπλε), και (β) σε νερό με pH 3 (κόκκινο), 7 (μαύρο) και 10 (μπλε).



Εικόνα 11. Ανάλυση CONTIN της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης των μετρήσεων DLS για το MoS₂ (μαύρο) και του PMAA-MoS₂ (κόκκινο) σε (α) μεθανόλη και (β) DMF.

Πίνακας 2. Τιμές R_h για τα υλικά MoS₂ και PMAA-MoS₂ που προέκυψαν από τις μετρήσεις DLS.

Διαλύτης	MoS ₂ R_h (nm)	PMAA-MoS ₂ R_h (nm)
H ₂ O (pH 3)	-	217
H ₂ O (pH 7)	-	128
H ₂ O (pH 10)	-	137
Methanol	134	133
DMF	307	172
1,4 Dioxane	-	500

3.2.3 Συμπεράσματα

Σε αυτό το υποκεφάλαιο, παρουσιάστηκε ένας εύκολος «από κάτω προς τα πάνω» τρόπος παρασκευής MoS₂ κατά τη θερμική αποσύνθεση του τετραθειομολυβδαινικού αμμωνίου και την ταυτόχρονη τροποποίησή του με το PMAA. Το υβριδικό υλικό

χαρακτηρίστηκε με φασματοσκοπικές τεχνικές Raman και ATR-IR, ενώ θερμοσταθμική ανάλυση και μικροσκοπία TEM συνοδευόμενη από τη φασματοσκοπία EDX επιβεβαίωσαν την ύπαρξη των επιμέρους συστατικών στο PMAA-MoS₂. Η παρουσία του πολυμερούς στο υβριδικό υλικό βελτίωσε τη διαλυτότητα του κυρίως στο DMF αλλά και σε άλλους διαλύτες όπως μεθανόλη, 1,4 διοξάνη και νερό, επιτρέποντας έτσι τη μελέτη των ιδιοτήτων των διαλυμάτων PMAA-MoS₂ πραγματοποιώντας μετρήσεις DLS. Αξίζει να σημειωθεί πως το πρωτόκολλο που αναπτύχθηκε μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή αλλά και την τροποποίηση άλλων TMDs ενσωματώνοντας διαφορετικά πολυμερή, χρησιμοποιώντας κατάλληλες ανόργανες πρόδρομες ενώσεις και μακρομόρια, ανοίγοντας έτσι νέες προοπτικές στην εύκολη και γρήγορη τροποποίηση των TMDs.

3.3 Υβριδικά υλικά κβαντικών τελειών άνθρακα-διθειούχου μολυβδαινίου: σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη για ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου

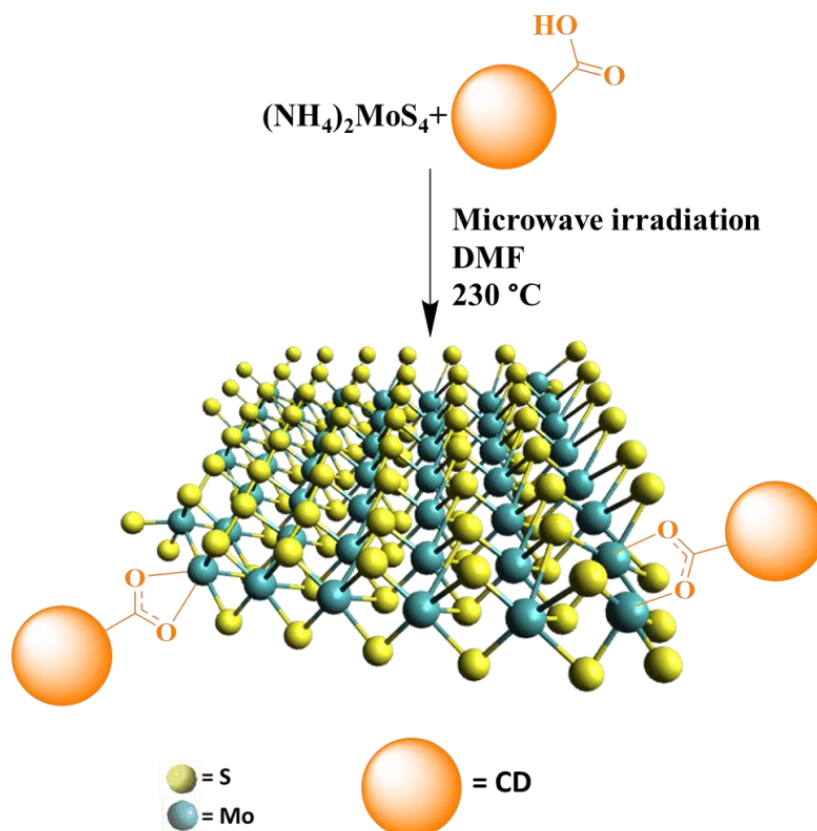
3.3.1 Πειραματικές διαδικασίες

Παρασκευή των CDs. Για την παρασκευή των CDs αρχικά αναμείχθηκε κιτρικό οξύ (2 mg) σε απεσταγμένο νερό (15 mL). Έπειτα από την προσθήκη αιθυλενοδιαμίνης (0,64 mL) το μείγμα επεξεργάστηκε με ακτινοβολία μικροκυμάτων στους 140 °C για ένα λεπτό, προκαλώντας την εξάτμιση του νερού. Έπειτα, προστέθηκε στο μίγμα της αντίδρασης νερό (10 mL). Αυτή η διαδικασία επαναλήφθηκε 2 φορές με συνολικό χρόνο ακτινοβολίας 3 λεπτά στους 140 °C. Το στερεό προϊόν διαλύθηκε σε νερό, διηθήθηκε σε φίλτρο PTFE (μέγεθος πόρων 0,2 μm) και στη συνέχεια καθαρίστηκε με μεμβράνη διαπίδυσης χρησιμοποιώντας αποσταγμένο νερό (MWCO = 0,5–1,0 kDa) για την παραλαβή καφέ στερεού με απόδοση μάζας 35% κατά μάζα.

Παρασκευή του CDs/MoS₂. Για την παρασκευή του υβριδικού υλικού CDs/MoS₂ χρησιμοποιήθηκε ακτινοβολία μικροκυμάτων. Συγκεκριμένα, (NH₄)₂MoS₄ (10 mg) διαλύθηκαν σε DMF (3 mL) και έμειναν στο λουτρό υπερήχων για 30 λεπτά. Στην συνέχεια προστέθηκαν οι CDs (10 mg) και το μείγμα ακτινοβολήθηκε με μικροκύματα στους 230°C για 2 ώρες. Έπειτα το μείγμα διηθήθηκε χρησιμοποιώντας φίλτρο PTFE (μέγεθος πόρων 0,2 μm) και το στερεό υπόλειμμα εκπλύθηκε με DMF και μεθανόλη για να αποκτηθεί το CDs/MoS₂.

3.3.2 Αποτελέσματα και συζήτηση

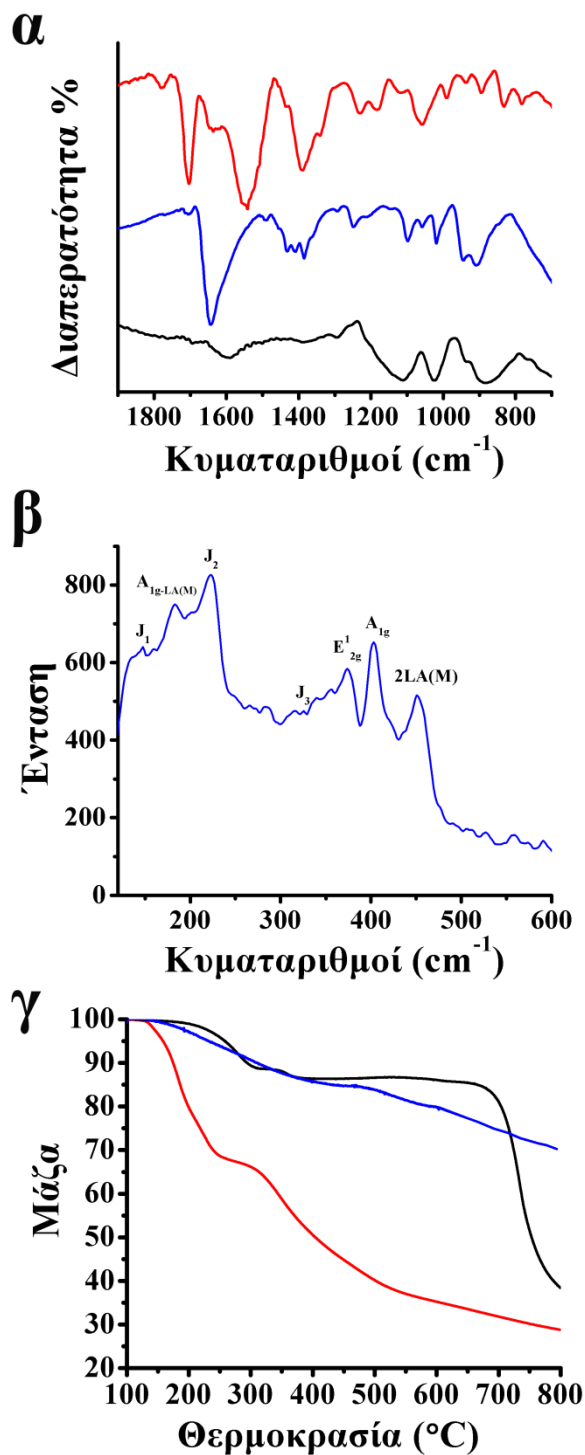
Σε αυτό το υποκεφάλαιο, χρησιμοποιήθηκε ένας γρήγορος και εύκολος τρόπος για την παρασκευή υβριδικού υλικού δότη-δέκτη ηλεκτρονίων, CDs/MoS₂. Συγκεκριμένα, η χρήση ακτινοβολίας μικροκυμάτων επέτρεψε την ανάπτυξη των νανοδομών MoS₂ κατά τη θερμική αποσύνθεση (NH₄)₂MoS₄ με τη χρήση ακτινοβολίας μικροκυμάτων αλλά και την ταυτόχρονη συμπλοκοποίηση του Mo με τις ελεύθερες καρβοξυλικές ομάδες των CDs, όπως περιγράφεται στο Σχήμα 22.



Σχήμα 22. Σχηματική αναπαράσταση της παρασκευής του υβριδικού υλικού CDs/MoS₂.

Φασματοσκοπία ATR-IR επιβεβαίωσε την επιτυχή παρασκευή του CDs/MoS₂, όπως φαίνεται στην Εικόνα 12α. Συγκεκριμένα, στο φάσμα των CDs είναι εμφανής η ταινία του καρβονυλίου λόγω της δόνησης του καρβοξυλικού οξέος στους 1705 cm⁻¹, ενώ η αντίστοιχη ταινία στο φάσμα του CDs/MoS₂ έχει μετατοπιστεί σε χαμηλότερους κυματαριθμούς, συγκεκριμένα στους 1643 cm⁻¹ εξαιτίας της συμπλοκοποίησής του με το Mo. Το ίδιο παρατηρείται και για τις ταινίες που αντιστοιχούν στις δονήσεις των δεσμών C-O όπου στο φάσμα του υβριδικού υλικού έχουν μετατοπιστεί στους 1430 και 1386 cm⁻¹ σε σύγκριση με το φάσμα των CDs όπου εμφανίζονται στους 1434 και 1390 cm⁻¹. Επιπλέον, στο φάσμα Ramam του υβριδικού υλικού είναι εμφανείς οι

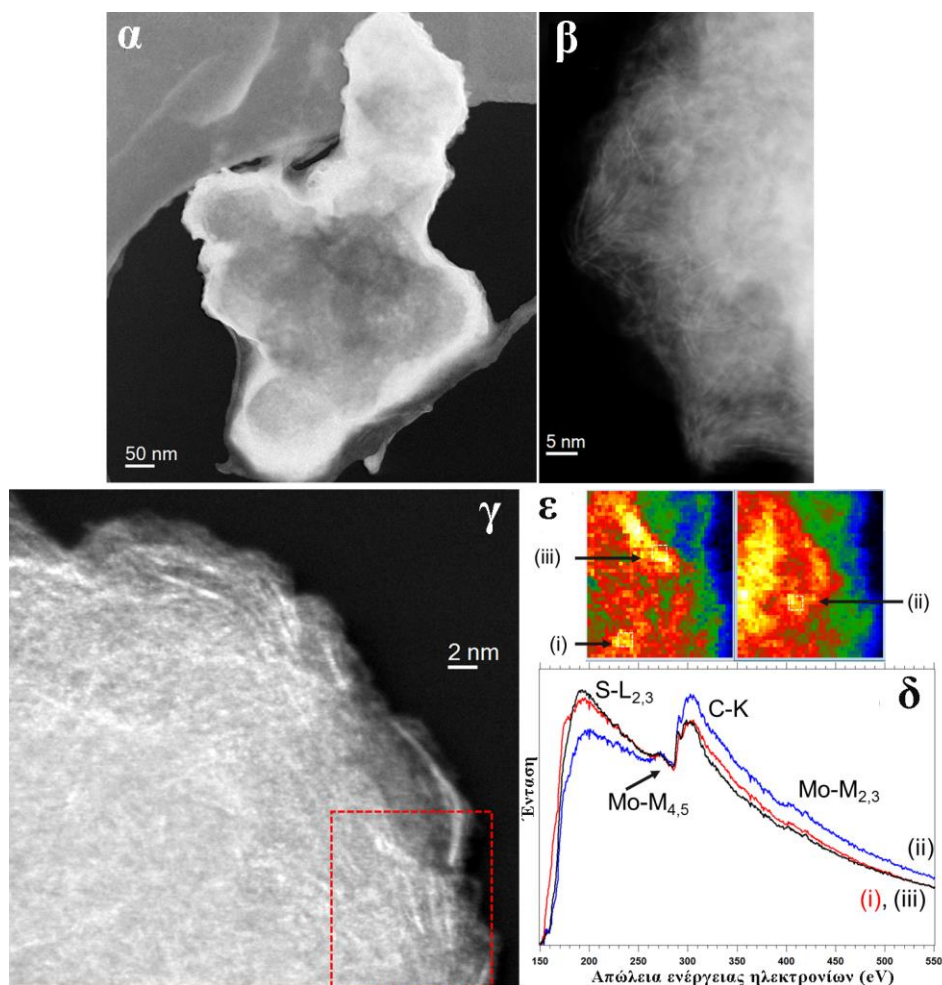
χαρακτηριστικές ταινίες του MoS₂ στους 373, 404 και 452 cm⁻¹ που αντιστοιχούν στις δονήσεις εντός πεδίου E¹_{2g}, στις δονήσεις εκτός πεδίου A_{1g}, και στις δονήσεις που σχετίζονται με τις ατέλειες στο πλέγμα 2LA(M), αντίστοιχα, όπως φαίνεται στην Εικόνα 12β. Επιπλέον, η ενίσχυση των ταινιών που παρατηρήθηκαν στις χαμηλότερες συχνότητες και συγκεκριμένα στους 184 cm⁻¹ και 150, 224 και 325 cm⁻¹ αντιστοιχούν στις δονήσεις A_{1g}(M)-LA(M) και J₁, J₂ και J₃, αντίστοιχα, ενώ ο μεταλλικός χαρακτήρας των MoS₂ δομών επιβεβαιώνεται από τις δονήσεις των φωνονίων J₁-J₃.^{215,216} Επιπρόσθετα, η μέθοδος της θερμοσταθμικής ανάλυσης TGA βοήθησε στην εκτίμηση του ποσοστού των CDs στο υβριδικό υλικό (Εικόνα 12γ). Συγκεκριμένα το θερμογράφημα του MoS₂ παρουσιάζει μια μικρή απώλεια μάζας λόγω των παγιδευμένων διαλυτών μέχρι τους 200 °C, ενώ η 14% απώλεια μάζας που καταγράφεται μέχρι τους 680 °C αποδίδεται στις ατέλειες στο πλέγμα του MoS₂. Επιπλέον, το γράφημα TGA των CDs παρουσιάζει απώλεια 68%, ενώ το υβριδικό υλικό παρουσιάζει απώλεια μάζας 25% στο αντίστοιχο θερμοκρασιακό εύρος. Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, μπορεί να εκτιμηθεί από το θερμογράφημα του CDs/MoS₂ μέχρι τους 680 °C, ότι η απώλεια μάζας που αντιστοιχεί στην αποσύνθεση των CDs είναι 11%.



Εικόνα 12. Φάσματα (α) ATR-IR για τα MoS₂ (μαύρο) και CDs (κόκκινο) και CDs/MoS₂ (μπλε), (β) Raman για το CDs/MoS₂ (μπλε), $\lambda_{\text{exc.}}$ 633 nm και (γ) Θερμοσταθμική ανάλυση για τα MoS₂ (μαύρο), CDs (κόκκινο) και CDs/MoS₂ (μπλε).

Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός του υβριδικού υλικού πραγματοποιήθηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης. Η Εικόνα 13 παρουσιάζει φωτογραφίες STEM για το υβριδικό υλικό όπου εμφανίζονται συσσωματώματα νιφάδων MoS₂. Στις εικόνες αυτές, οι CDs δεν είναι εμφανείς πιθανόν λόγω των υψηλής πυκνότητας των νιφάδων

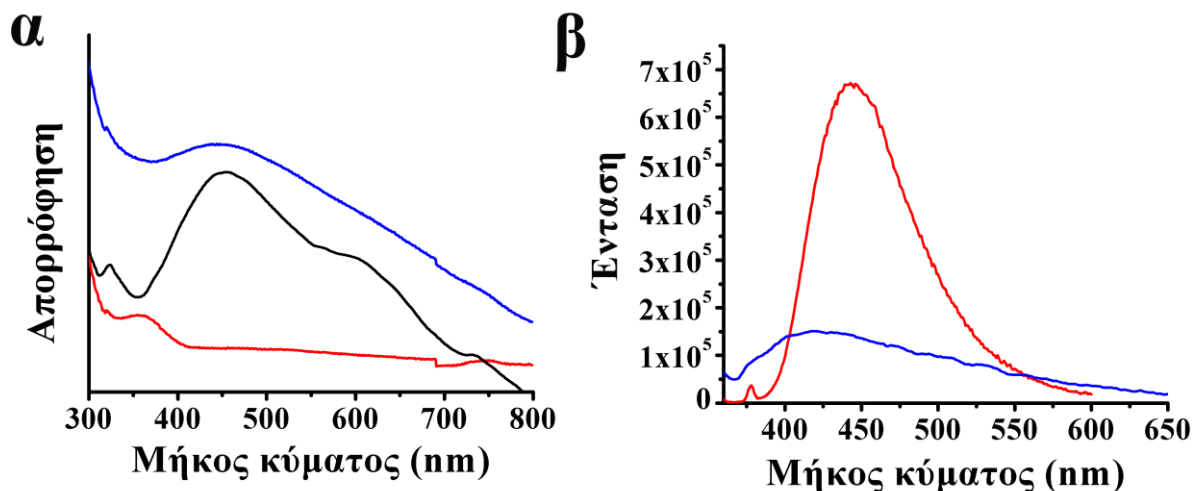
MoS₂. Για τον λόγο αυτό, πραγματοποιήθηκε φασματοσκοπία EELS στην περιοχή η οποία οριοθετείται με κόκκινο τετράγωνο στην Εικόνα 13γ από όπου επιβεβαιώθηκε η παρουσία των στοιχείων Mo, S και C (Εικόνα 13δ). Η παρουσία του άνθρακα σε όλη την περιοχή δείχνει την υψηλή συγκέντρωση των CDs στις δομές MoS₂.



Εικόνα 13. (α, β) Εικόνες ευρυγώνιου δακτυλιοειδούς ανιχνευτή σκοτεινού πεδίου (HAADF)-TEM για το CDs/MoS₂, χαμηλής και υψηλής μεγέθυνσης αντίστοιχα. (γ) Συσσωμάτωμα CDs/MoS₂ όπου τονίζεται η περιοχή όπου πραγματοποιήθηκε φασματοσκοπία EELS spectrum-image (SPIM), (δ) φασματοσκοπία EEL για τις περιοχές (i), (ii) και (iii) της εικόνας (ε), όπου κάθε φάσμα έχει προκύψει από την πρόσθεση 16 φασμάτων EEL και (ε) χημική χαρτογράφηση (αριστερά Mo-M_{4,5}, και δεξιά C-K,) που προήλθε από τη φασματοσκοπία SPIM της εικόνας (γ).

Οι φωτοφυσικές ιδιότητες του CDs/MoS₂ καθώς και των υλικών αναφοράς μελετήθηκαν με φασματοσκοπικές τεχνικές απορρόφησης και εκπομπής φθορισμού. Το φάσμα απορρόφησης των CDs εμφανίζει μέγιστη κορυφή στα 360 nm, η οποία στο φάσμα απορρόφησης του υβριδικού υλικού καλύπτεται από έναν μεγάλο ώμο απορρόφησης χαρακτηριστικό του μεταλλικού χαρακτήρα των MoS₂ (Εικόνα 14α). Προκειμένου να μελετηθούν οι ηλεκτρονικές αλληλεπιδράσεις στη διεγερμένη κατάσταση, καταγράφηκαν τα φάσματα εκπομπής φθορισμού για τις CDs και το CDs/MoS₂ (Εικόνα

14β). Συγκεκριμένα το φάσμα εκπομπής φθορισμού των CDs, κατόπιν διέγερσης με ακτινοβολία με μήκος κύματος 360 nm εμφανίζει μέγιστη εκπομπή στα 440 nm, ενώ στο φάσμα του υβριδικού υλικού παρατηρείται μετακίνηση της εκπομπής των CDs στα 425 nm με την ένταση να έχει μειωθεί κατά 78%. Η μετακίνηση της εκπομπής των CDs στο CDs/MoS₂ με την ταυτόχρονη μείωση της εκπομπής δηλώνουν την αλληλεπίδραση μεταξύ των επιμέρους συστατικών στο υβριδικό υλικό στη διεγερμένη κατάσταση και συγκεκριμένα συνδέονται με τον διαφορετικό μηχανισμό αποδιέγερσης της πρώτης διεγερμένης κατάστασης των CDs μέσω μεταφοράς ενέργειας ή/και φορτίου στο MoS₂.

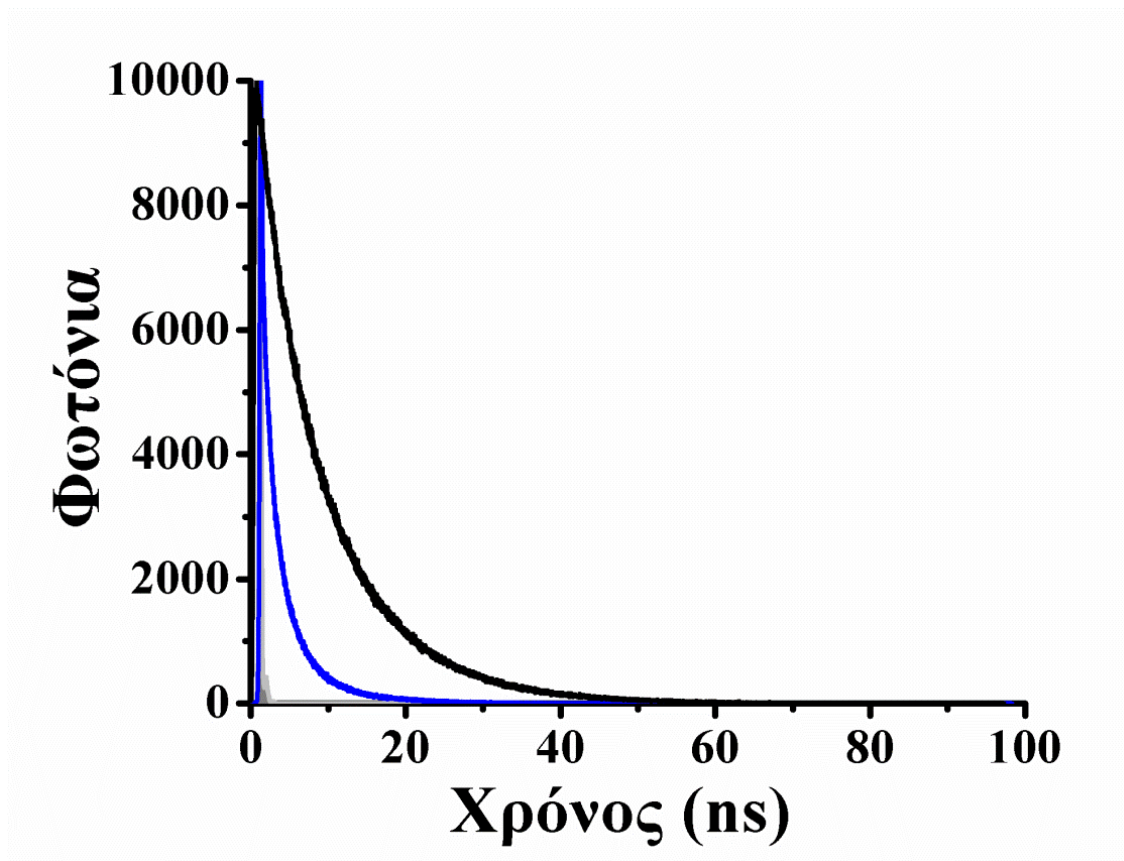


Εικόνα 14. Φάσματα (α) απορρόφησης του MoS₂ (μαύρο), CDs (κόκκινο) και CDs/ MoS₂ (μπλε) και (β) εκπομπής φθορισμού των CDs (κόκκινο) και CDs/ MoS₂ (μπλε), λ_{exc} = 360 nm. Τα φάσματα μετρήθηκαν σε DMF.

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν μελέτες χρονοεξαρτώμενης φασματοσκοπίας φθορισμού για να υπολογιστεί ο χρόνος ζωής της πρώτης διεγερμένης κατάστασης των CDs και να εξεταστεί η αλληλεπίδραση με το MoS₂ στο CDs/MoS₂ (Εικόνα 15). Κατόπιν παλμικής διέγερσης με ακτινοβολία 376 nm η εκπομπή των ελεύθερων CDs στα 440 nm αποσβένει μονο-εκθετικά με χρόνο 9,3 ns. Για το υβριδικό υλικό CDs/MoS₂, η καμπύλη απόσβεσης του φθορισμού αναλύεται σε δυο χρόνους 1,6 ns και 5,9 ns με δυο διαφορετικούς πληθυσμούς. Ο μεγάλος χρόνος ο οποίος είναι σχετικά κοντά με τον χρόνο των ελεύθερων CDs αποδίδεται στις CDs που δεν αλληλεπιδρούν με το MoS₂. Σε αντίθεση, ο μικρός χρόνος αποδίδεται στην αποδιέγερση της απλής διεγερμένης κατάστασης των CDs που αλληλεπιδρούν με το MoS₂ και συνδέεται είτε με μεταφορά ενέργειας, είτε φορτίου προς το τελευταίο. Επιπλέον, υπολογίστηκαν οι τιμές της σταθεράς απόσβεσης του φθορισμού για τις CDs στο CDs/MoS₂ (k_q^s) και της κβαντικής απόδοσης (Φ_q^s) σύμφωνα με τις εξισώσεις (1) και (2), ως $5,175 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ και 0,828 αντίστοιχα.

$$k_q^s = (1/\tau_f) - (1/\tau_o) \quad (1)$$

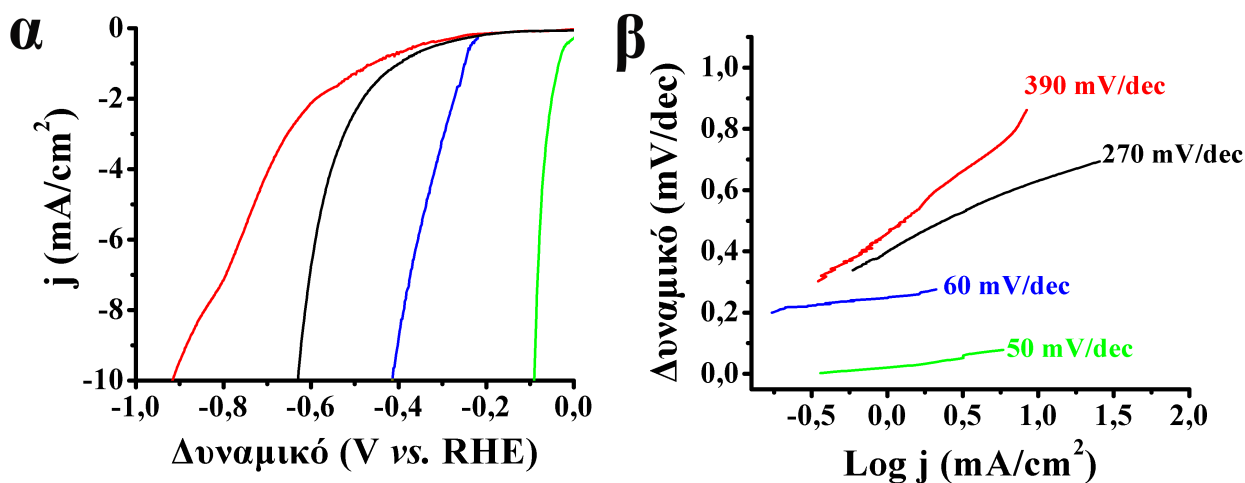
$$\Phi_q^s = [(1/\tau_f) - (1/\tau_o)] / (1/\tau_f) \quad (2)$$



Εικόνα 15. Καμπύλες του χρόνου αποδιέγερσης για τις CDs (μαύρο) και το υβριδικό υλικό CDs/MoS₂ (μπλε), λ_{exc} = 376 nm.

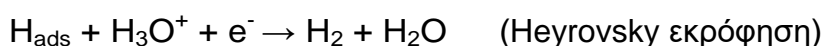
Στη συνέχεια το CDs/MoS₂ εξετάστηκε ως προς την ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου με τη μέθοδο της γραμμικής βολταμετρίας (LSV). Οι μετρήσεις έγιναν με ταχύτητα σάρωσης 5 mV s⁻¹ με περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο εργασίας από υαλώδη άνθρακα, υπό συνεχόμενη ροή αζώτου, χρησιμοποιώντας ηλεκτρολύτη 0,5 M H₂SO₄. Στην Εικόνα 16α παρουσιάζονται οι καμπύλες πόλωσης για τα υλικά CDs/MoS₂, MoS₂ και CDs καθώς και του εμπορικού Pt/C ως υλικού αναφοράς. Το υβριδικό υλικό παρουσίασε βελτιωμένη ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα ως προς την HER σε σύγκριση με το MoS₂. Συγκεκριμένα εμφάνισε δυναμικό εκκίνησης -0,23 V vs RHE μετατοπισμένο κατά 0,16 V σε πιο θετικά δυναμικά σε σχέση με την τιμή του MoS₂ στα -0,390 V. Επιπλέον, συγκρίνοντας τις τιμές των δυναμικών στην τιμή του καθοδικού

ρεύματος 10 mA/cm^2 , το CDs/MoS_2 παρουσίασε καλύτερη απόδοση και συγκεκριμένα δυναμικό $-0,41 \text{ V vs RHE}$ μετατοπισμένο σε πιο θετικά δυναμικά κατά $0,22 \text{ V}$ σε σχέση με την τιμή $-0,63 \text{ V}$ που καταγράφηκε για το MoS_2 .



Εικόνα 16. (α) Γραμμικά βολταμογραφήματα σάρωσης (LSV) για την HER και (β) κλίση Tafel για τα MoS_2 (μαύρο), CDs (κόκκινο), CDs/MoS_2 (μπλε) και Pt/C (πράσινο). Οι μετρήσεις έγιναν υπό ροή αζώτου, σε υδατικό ηλεκτρολύτη $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, με ταχύτητα περιστροφής 1.600 rpm και ρυθμό σάρωσης 5 mV/s .

Προκειμένου να γίνει περισσότερο κατανοητή η βελτιωμένη ηλεκτροκαταλυτική απόδοση των υβριδικών υλικών ως προς την HER αλλά και να χαρακτηριστεί η επίδοση και η αποτελεσματικότητα της μεταφοράς φορτίου τους, υπολογίστηκε η κλίση Tafel από τις καμπύλες LSV των καταλυτών, όπως φαίνονται στην Εικόνα 16β. Τα υλικά αναφοράς MoS_2 , και CDs έδειξαν σχετικά μεγάλες τιμές κλίσης Tafel, 390 και 270 mV/dec αντίστοιχα. Αυτές οι τιμές υποδεικνύουν πως ο κυρίαρχος μηχανισμός της αντίδρασης είναι η εκρόφιση ενός πρωτονίου στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου μέσω μιας αναγωγικής διαδικασίας, σύμφωνα με την εξίσωση Volmer. Το CDs/MoS_2 παρουσίασε μικρότερη τιμή κλίσης Tafel, συγκεκριμένα 60 mV/dec , αντίστοιχα, με τον ρυθμό της αντίδρασης να καθορίζεται από τον δεσμό του προσροφημένου υδρογόνου με το πρωτόνιο και τη μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου, το οποίο περιγράφεται με την εκρόφιση Heyrovsky.



3.3.3 Συμπεράσματα

Σε αυτό το υποκεφάλαιο παρουσιάστηκε η σύνθεση του υβριδικού υλικού CDs/MoS₂ κατά τη θερμική αποσύνθεση του τετραθειομολυβδαινικού αμμωνίου για την παρασκευή του MoS₂ αλλά και την ταυτόχρονη τροποποίησή του με κβαντικές τελείες άνθρακα. Το υβριδικό υλικό χαρακτηρίστηκε με φασματοσκοπικές τεχνικές Raman, ATR-IR, UV-Vis, ενώ η φασματοσκοπία εκπομπής φθορισμού έδειξε την μεταφορά φορτίου ή/και ηλεκτρονίων από τις CDs στο MoS₂. Επιπλέον, η χρονοεξαρτώμενη φασματοσκοπία φθορισμού έδωσε δυο χρόνους αποδιέγερσης στο υβριδικό υλικό, σε αντίθεση με την μονο-εκθετική απόσβεση που σημειώθηκε για τις CDs, επιβεβαιώνοντας τις ηλεκτρονιακές αλληλεπιδράσεις στη διεγερμένη κατάσταση. Η θερμοσταθμική ανάλυση επέτρεψε την εκτίμηση της ποσότητας των CDs στο MoS₂, ενώ η μικροσκοπία TEM συνοδευόμενη από τη φασματοσκοπία EELS επιβεβαίωσε την ύπαρξη των επιμέρους υλικών στο CDs/MoS₂. Τέλος, μελετήθηκε η ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα του υβριδικού υλικού για την παραγωγή υδρογόνου, η οποία έδειξε βελτιωμένη απόδοση και μικρότερες τιμές κλίσης Tafel σε σχέση με το MoS₂.

3.4 Υβριδικά υλικά διθειούχου μολυβδαινίου/ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου: σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη για ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου²¹⁹

3.4.1 Πειραματικές διαδικασίες

MoS₂/rGO. Τα υβριδικά υλικά MoS₂/rGO 1-6 παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας ακτινοβολία μικροκυμάτων για 2 ώρες στους 230 °C. Αναλυτικά, για το υβριδικό υλικό 1, (NH₄)₂MoS₄ (50 mg) διαλυμένα σε DMF (3 mL), αναμείχθηκαν με αρχικό εναιώρημα GO σε DMF (3 mL), συγκέντρωσης 2 mg/mL. Για τα υβριδικά υλικά 2 και 3 χρησιμοποιήθηκαν (NH₄)₂MoS₄ (25 mg και 5 mg) σε DMF (3 mL) αντίστοιχα, τα οποία αναμείχθηκαν με 3 mL από το αρχικό εναιώρημα GO σε DMF. Για το υλικό 4, (NH₄)₂MoS₄, (5 mg) διαλυμένα σε DMF (4.5 mL) αναμείχθηκαν με 1,5 mL από το αρχικό εναιώρημα GO του DMF, ενώ για το υλικό 5, (NH₄)₂MoS₄ (10 mg) σε DMF (3 mL) αναμείχθηκαν με 3 mL από το αρχικό εναιώρημα GO του DMF. Τέλος, 20 mg από την ανόργανη πρόδρομη ένωση (NH₄)₂MoS₄ αναμείχθηκαν με 6 mL από το αρχικό εναιώρημα GO σε DMF. Όλα τα δείγματα που παρασκευάστηκαν έμειναν στο λουτρό υπερήχων για 30 λεπτά πριν την ακτινοβολία με μικροκύματα. Το υλικό καθαρίστηκε με φυγοκέντρηση (4000 rpm) για 5 λεπτά και το στερεό υπόλειμμα επαναδιαλύθηκε σε

DMF. Ακολούθησε φυγοκέντρηση σε νερό και μεθανόλη και η όλη διαδικασία επαναλήφθηκε τρεις φορές για να καθαριστεί και συλλεχτεί το υλικό σε στερεά μορφή.

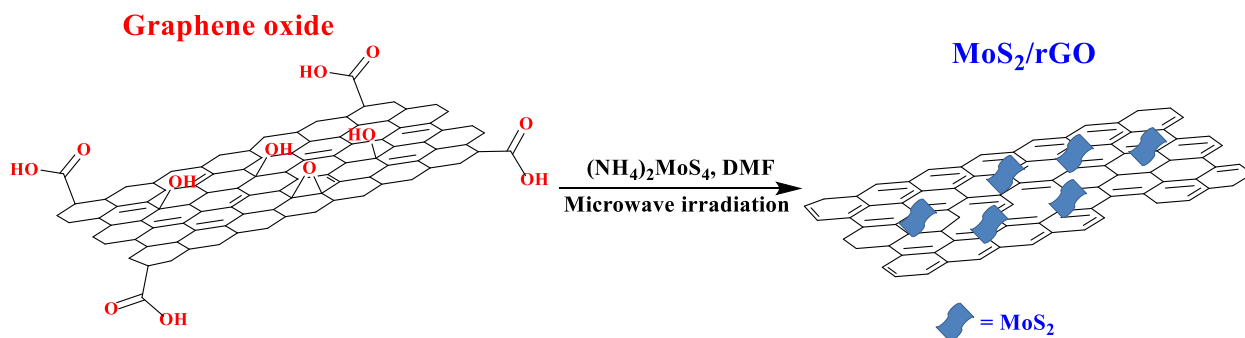
Παρασκευή MoS₂ σε αναλίσκόμενη βάση (sa-MoS₂). Για την παρασκευή των νανοδομών σε αναλίσκόμενη βάση, με τύπο (ATTM)_x/(CaCO₃)_y/DMF_z, όπου τα x και y δηλώνουν τα αντίστοιχα βάρη, ενώ το z τον όγκο του DMF σε mL, χρησιμοποιήθηκε ακτινοβολία μικροκυμάτων για 2 ώρες στους 230 °C. Έτσι, παρασκευάστηκαν τα παρακάτω δείγματα: (ATTM)₂₅/(CaCO₃)₇₅/DMF₆, (ATTM)₂₅/(CaCO₃)₇₅/DMF₃, (ATTM)₂₅/(CaCO₃)₁₀₀/DMF₆, (ATTM)₂₅/(CaCO₃)₁₀₀/DMF₃, (ATTM)₂₅/(CaCO₃)₅₀/DMF₆ και (ATTM)₂₅/(CaCO₃)₅₀/DMF₃. Για τον καθαρισμό των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε φυγοκέντρηση στα 4000 rpm για 5 λεπτά, ενώ το στερεό υπόλειμμα που συλλέχθηκε καθαρίστηκε με όξινο διάλυμα HCl. Ακολούθησε φυγοκέντρηση σε νερό και μεθανόλη, και η διαδικασία επαναλήφθηκε τρεις φορές για να καθαριστεί και συλλεχτεί το υλικό σε στερεά μορφή.

3.4.2 Αποτελέσματα και συζήτηση

Στόχος της εργασίας που περιγράφεται σε αυτό το υποκεφάλαιο είναι η σύνθεση νανοδομών MoS₂ με μεγάλη ειδική επιφάνεια και ατέλειες στο πλέγμα για την ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου. Σε αυτό το πλαίσιο, αναπτύχθηκαν νανοδομές MoS₂, χρησιμοποιώντας CaCO₃ ως αναλίσκόμενη (sacrificial) βάση, κάνοντας χρήση ακτινοβολίας μικροκυμάτων. Επιπλέον, παρασκευάστηκαν νανοδομές MoS₂/ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου (MoS₂/reduced graphene oxide- MoS₂/rGO), με την ανάπτυξη των MoS₂ νανοδομών στο GO, το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως «σκληρή» βάση (Σχήμα 23). Επιπρόσθετα, μελετήθηκε η επίδραση των επιμέρους συστατικών, στη μορφολογία και στην ηλεκτροκαταλυτική συμπεριφορά του υβριδικού υλικού, εξετάζοντας διαφορετικές αναλογίες βάρους μεταξύ της ανόργανης πρόδρομης ένωσης και της βάσης (σκληρής και μαλακής/αναλίσκόμενης).

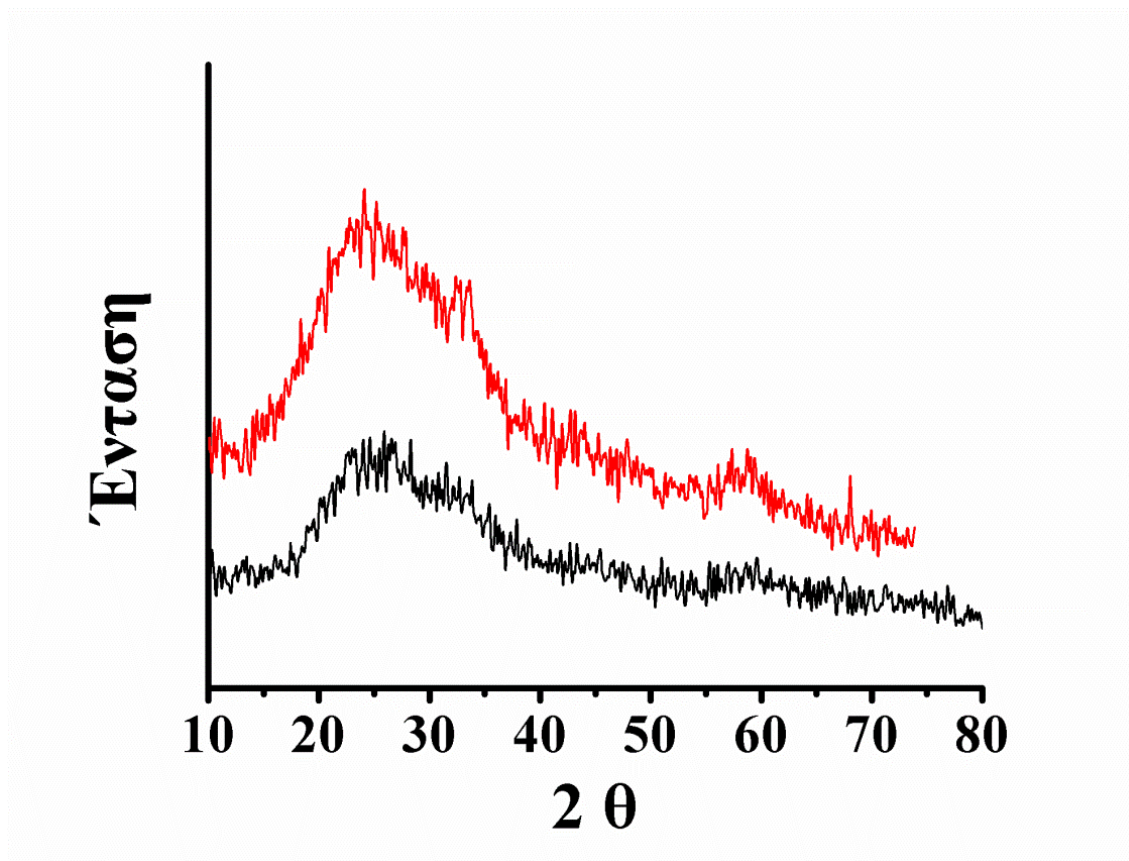
Για την παρασκευή των νανοδομών MoS₂ με ακτινοβολία μικροκυμάτων στους 230 °C, χρησιμοποιήθηκε τετραθειομολυβδαινικό αμμώνιο (ATTM). Το DMF που χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης έπαιξε τον ρόλο του αναγωγικού μέσου, ενώ παρατηρήθηκε ότι κατά την απουσία του τελευταίου δεν σχηματίστηκαν νανοδομές MoS₂. Η «μαλακή» βάση CaCO₃, η οποία χρησιμοποιήθηκε πάντα σε περίσσεια (διπλάσια έως τετραπλάσια ποσότητα σε σχέση με το ATTM), επέτρεψε την ανάπτυξη νανοδομών MoS₂ ανάμεσα στους κρυστάλλους του CaCO₃, το οποίο κατά τη διάρκεια του καθαρισμού του υλικού απομακρύνθηκε με τη βοήθεια υδροχλωρικού οξέος. Η χρήση της «σκληρής» βάσης (GO), οδήγησε στην σύνθεση rGO νανοδομών, λόγω της

απομάκρυνσης των οξυγονούχων ομάδων με την ακτινοβολία μικροκυμάτων.²²⁰ Σε αυτό το πλαίσιο, παρασκευάστηκαν υβριδικά υλικά με τύπο $ATTM_x/GO_y$, όπου τα x και y δηλώνουν τα βάρη των επιμέρους συστατικών. Παρασκευάστηκαν έξι διαφορετικά υβριδικά υλικά **1-6** που αντιστοιχούν στις παρακάτω αναλογίες: $ATTM_{20}/GO_{12}$, $ATTM_{10}/GO_6$, $ATTM_5/GO_3$, $ATTM_5/GO_6$, $ATTM_{25}/GO_6$, και $ATTM_{50}/GO_6$.



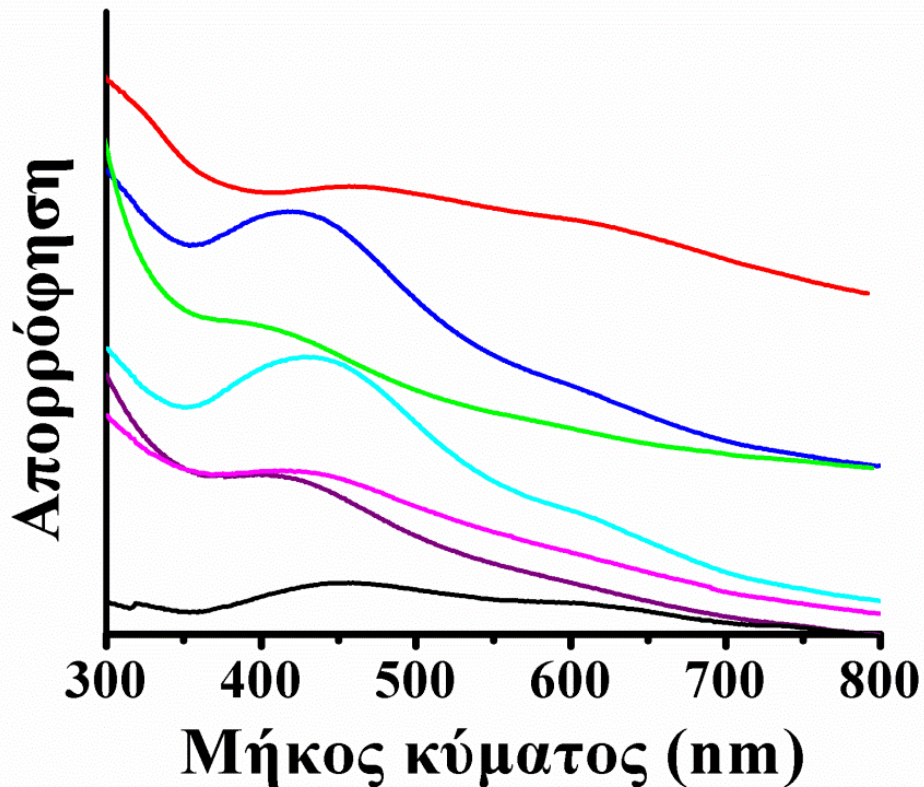
Σχήμα 23. Σχηματική αναπαράσταση της παρασκευής των δομών MoS_2/rGO με την ακτινοβολία μικροκυμάτων.

Η τεχνική περίθλασης ακτίνων Χ (X-ray diffraction-XRD) είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται κυρίως για την αναγνώριση της κρυσταλλικής φάσης σε ένα υλικό. Στην Εικόνα 17 παρουσιάζονται τα φάσματα XRD για το υβριδικό υλικό **1** και για το MoS_2 που παρασκευάστηκε χρησιμοποιώντας «μαλακή» βάση ($sa-MoS_2$). Από το φάσμα XRD δίνεται η πληροφορία πως οι νανοδομές MoS_2 έχουν άμορφο χαρακτήρα, κάτι το οποίο είναι σε πλήρη συμφωνία με τη βιβλιογραφία,²²¹ καθώς απαιτούνται υψηλότερες θερμοκρασίες σύνθεσης για τη δημιουργία κρυσταλλικών δομών.



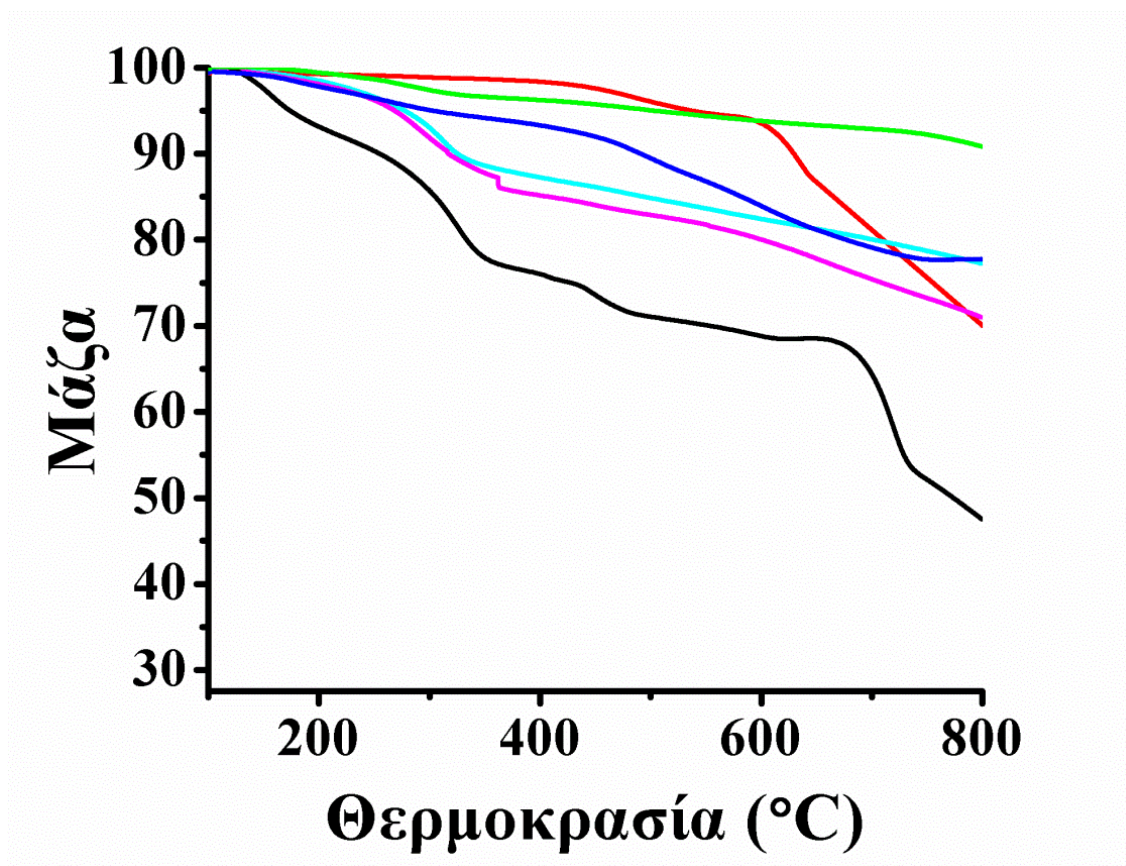
Εικόνα 17. Φάσματα XRD για το υβριδικό υλικό MoS_2/rGO 1 (κόκκινο) και για το sa-MoS_2 , (μαύρο).

Στο φάσμα ηλεκτρονιακής απορρόφησης των υβριδικών υλικών MoS_2/rGO παρατηρήθηκε ένας μεγάλος ώμος απορρόφησης, οποίος είναι χαρακτηριστικός του μεταλλικού χαρακτήρα των MoS_2 (Εικόνα 18).



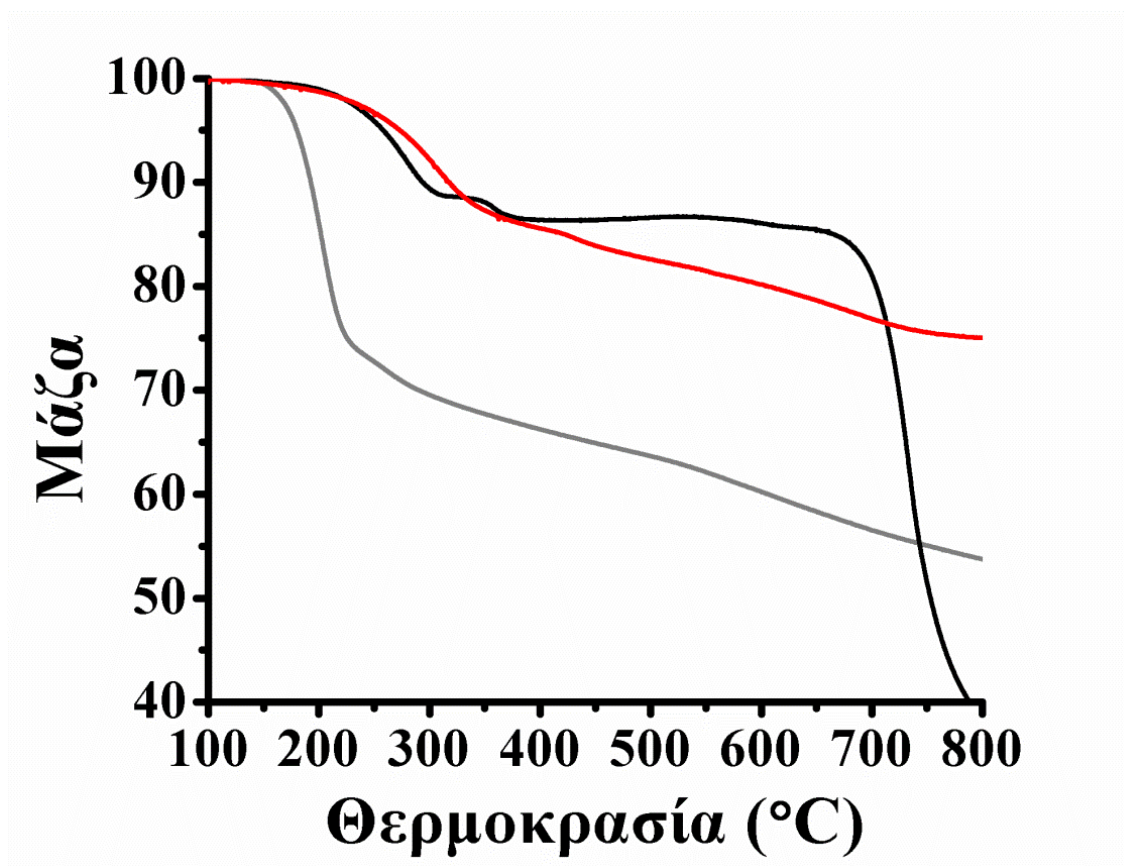
Εικόνα 18. Φάσμα απορρόφησης UV-Vis των υβριδικών υλικών MoS₂/rGO 1 (κόκκινο), 2 (πράσινο), 3 (μπλε), 4 (γαλάζιο), 5 (ροζ), 6 (μωβ) και MoS₂ (μαύρο). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε διαλύτη DMF.

Επιπλέον, με τη μέθοδο της θερμοσταθμικής ανάλυσης αξιολογήθηκε η θερμική σταθερότητα των υλικών που παρασκευάστηκαν, ενώ οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Στην Εικόνα 19 παρουσιάζονται τα θερμογραφήματα των δομών sa-MoS₂. Παρατηρήθηκε ότι οι τρεις δομές sa-MoS₂ με την ίδια αρχική συγκέντρωση ATTM, ήταν θερμικά σταθερές μέχρι περίπου τους 800 °C παρουσιάζοντας μια σχετικά μικρή απώλεια μάζας 22-29 %.



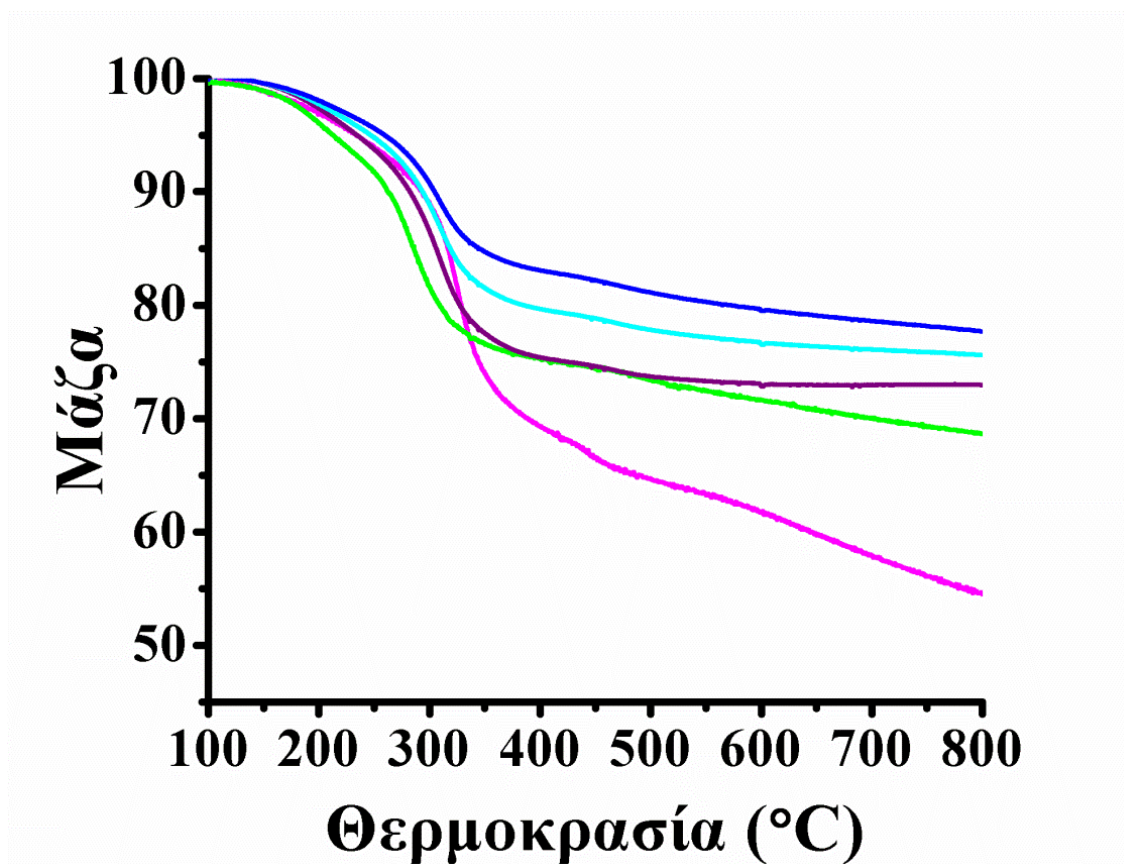
Εικόνα 19. Θερμογραφήματα για τα υλικά: $(\text{ATTM})_{25}/(\text{CaCO}_3)_{50}/\text{DMF}_3$ (μαύρο), $(\text{ATTM})_{25}/(\text{CaCO}_3)_{75}/\text{DMF}_3$ (κόκκινο), $(\text{ATTM})_{25}/(\text{CaCO}_3)_{100}/\text{DMF}_3$ (πράσινο), $(\text{ATTM})_{25}/(\text{CaCO}_3)_{50}/\text{DMF}_6$ (μπλε), $(\text{ATTM})_{25}/(\text{CaCO}_3)_{75}/\text{DMF}_6$ (γαλάζιο) και $(\text{ATTM})_{25}/(\text{CaCO}_3)_{100}/\text{DMF}_6$ (ροζ).

Σε αντίθεση, το MoS_2 που παρασκευάστηκε χωρίς τη βοήθεια κάποιας βάσης (untemplated- MoS_2), παρουσίασε 60% απώλεια μάζας (Εικόνα 20). Οι απώλειες μάζας που παρατηρήθηκαν δηλώνουν την ύπαρξη ατελειών στο πλέγμα του MoS_2 , καθώς τα θερμογραφήματα των υλικών βάσης είναι ιδιαίτερα σταθερά.²²² Επιπλέον, στην Εικόνα 20 μαζί με το θερμογράφημα του untemplated- MoS_2 παρουσιάζονται τα θερμογραφήματα του GO και του υβριδικού υλικού 1, ενώ τα θερμογραφήματα των υβριδικών υλικών MoS_2/rGO 2-6 που παρασκευάστηκαν με τη χρήση «σκληρής» βάσης παρουσιάζονται στην Εικόνα 21.



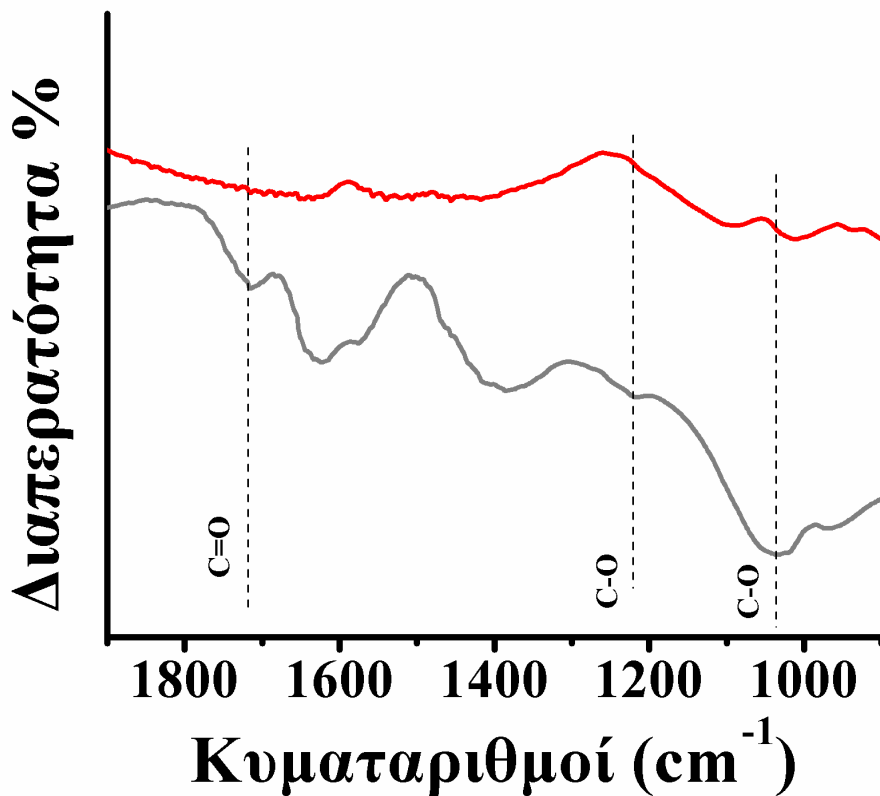
Εικόνα 20. Θερμογραφήματα για το υβριδικό υλικό 1 MoS₂/rGO, (κόκκινο), untemplated MoS₂ (μαύρο) και GO (γκρι), υπό ατμόσφαιρα αζώτου.

Για το GO, παρατηρήθηκε 30% απώλεια μάζας στο θερμοκρασιακό εύρος 150-350 °C, που οφείλεται στην απομάκρυνση των οξυγονούχων ομάδων.²²³ Η περαιτέρω απώλεια μάζας αποδίδεται στη θερμική αποσύνθεση των ατελειών στο πλέγμα του γραφίτη. Όπως είναι αναμενόμενο, τα υβριδικά υλικά MoS₂/rGO παρουσιάζουν μικρότερα ποσοστά απώλειας μάζας, σε σύγκριση με το GO, λόγω της απουσίας οξυγονούχων ομάδων. Επιπρόσθετα, από τα θερμογραφήματα των υβριδικών υλικών μπορεί να εκτιμηθεί το επί τοις εκατό ποσοστό των MoS₂ δομών στα υβριδικά υλικά. Βασιζόμενοι στο γεγονός ότι η απώλεια μάζας στα υβριδικά υλικά στις θερμοκρασίες 200-800 °C αποδίδεται κυρίως στις νανοδομές MoS₂, συμπεραίνουμε πως το υβριδικό υλικό 1 περιέχει 40 wt% MoS₂, ενώ το υλικό 5 περιέχει 75 wt% MoS₂.



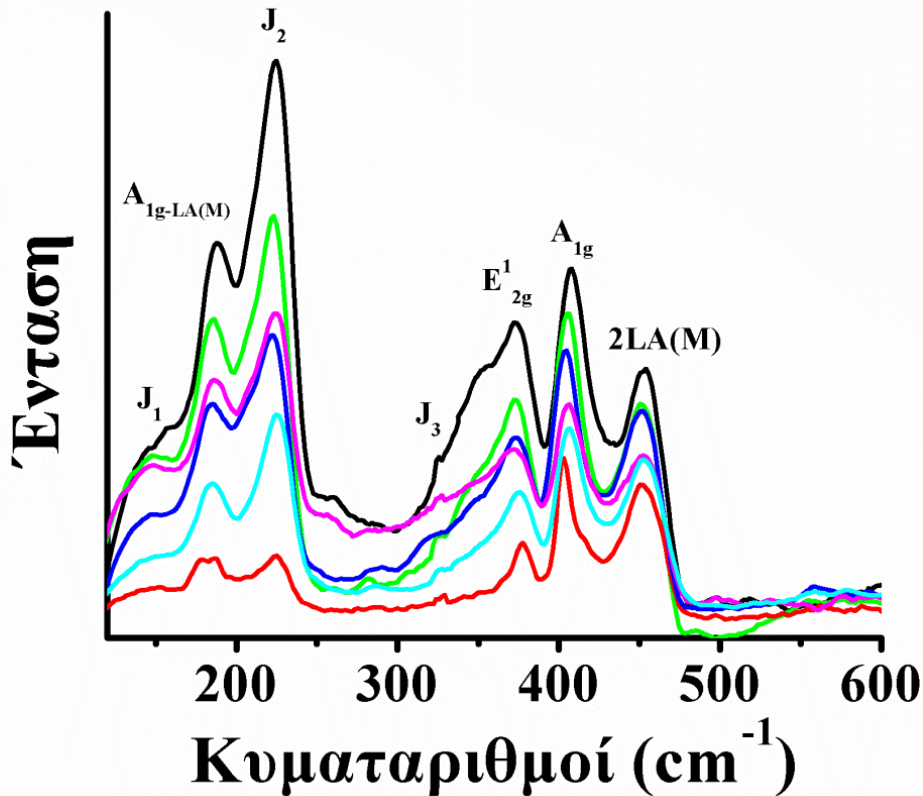
Εικόνα 21. Θερμογραφήματα για τα υβριδικά υλικά MoS₂/rGO 2 (πράσινο), 3 (μπλε), 4 (γαλάζιο), 5 (ροζ) και 6 (μωβ).

Για να επιβεβαιωθεί η απουσία των οξυγονούχων ομάδων στα υβριδικά υλικά, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις φασματοσκοπίας ATR-IR. Στο φάσμα του GO είναι εμφανείς οι ταινίες που αντιστοιχούν στις δονήσεις των C-O στους 1036 και 1220 cm⁻¹, του δεσμού C=C στους 1627 cm⁻¹ και των καρβοξυλικών ομάδων στους 1715 cm⁻¹ (Εικόνα 22). Σε αντίθεση, στο ATR-IR φάσμα του υβριδικού υλικού **1**, απουσιάζουν δονήσεις που αντιστοιχούν στις οξυγονούχες ομάδες, επιβεβαιώνοντας την επιτυχημένη αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου. Η αναγωγή του GO σε rGO διασαφηνίζεται περαιτέρω με φασματοσκοπία Raman.



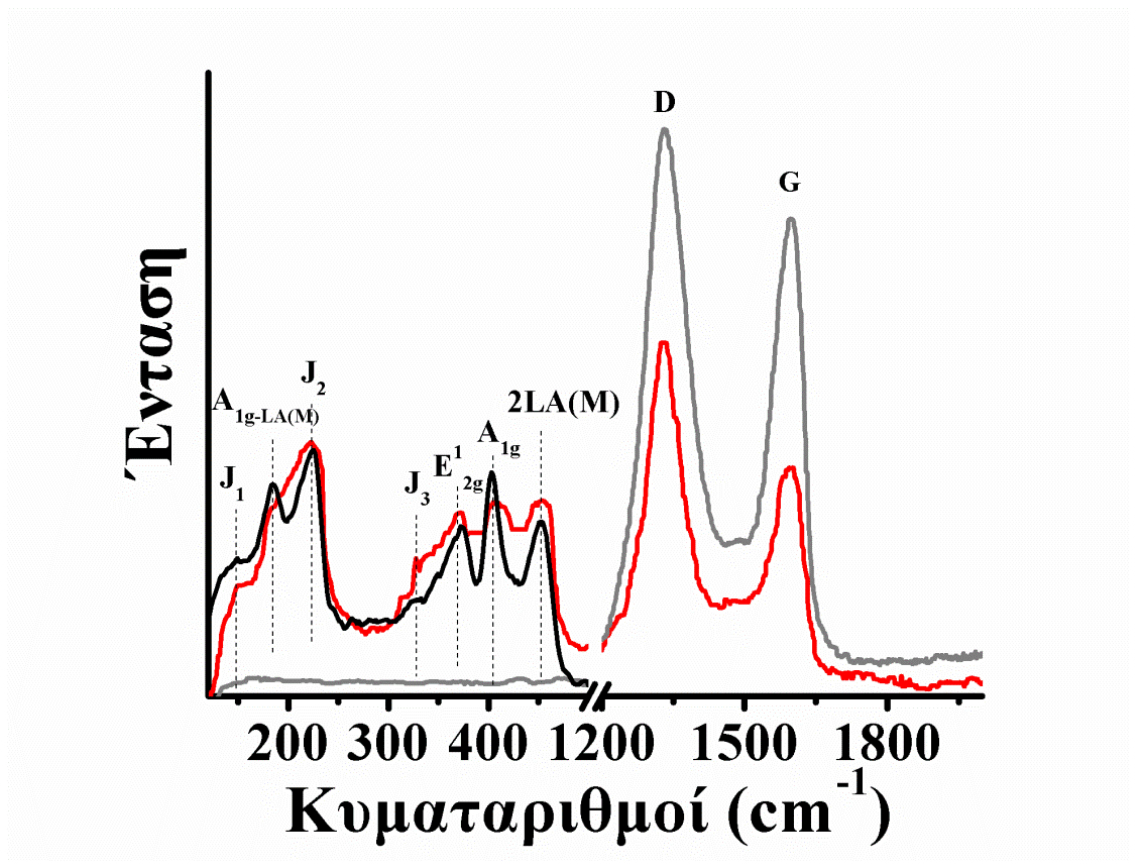
Εικόνα 22. Φάσματα διαπερατότητας ATR-IR για το GO (γκρι) και το MoS₂/rGO υβριδικό υλικό 1 (κόκκινο).

Για τον χαρακτηρισμό των sa-MoS₂ χρησιμοποιήθηκε φασματοσκοπία Raman (λ_{exc} 633 nm) και τα φάσματα παρουσιάζονται στην Εικόνα 23. Η φασματοσκοπία Raman αποτελεί ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο για τον χαρακτηρισμό τόσο του γραφενίου και των παραγώγων του, αλλά και για τα TMDs. Τα GO και MoS₂ εμφανίζουν χαρακτηριστικές ταινίες που αντιστοιχούν στις δονήσεις των ατόμων των υλικών αφήνοντας ένα μοναδικό αποτύπωμα για κάθε υλικό. Επιπλέον, η διέγερση σε συνθήκες συντονισμού (633 nm) επιτρέπει την παρατήρηση όλων των χαρακτηριστικών ταινιών για τα MoS₂, ενώ οι χαρακτηριστικές κορυφές των νανοδομών sa-MoS₂ είναι εμφανείς στα φάσματα όλων των δειγμάτων ανεξάρτητα από τις αρχικές τους συγκεντρώσεις. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε ενίσχυση των ταινιών στους 373, 404 και 452 cm⁻¹, που αντιστοιχούν στις δονήσεις εντός επιπέδου (in-plane) E¹_{2g}, εκτός επιπέδου (out-of-plane) A_{1g} και 2LA(M), αντίστοιχα, όπου οι δονήσεις 2LA(M) σχετίζονται με τις ατέλειες και τις διαταραχές στο πλέγμα. Οι κορυφές στις χαμηλότερες συχνότητες και συγκεκριμένα στους 184 cm⁻¹ και 150, 224 και 325 cm⁻¹, αντιστοιχούν στις δονήσεις A_{1g}(M)-LA(M) και J₁, J₂ και J₃, αντίστοιχα,²¹⁵ ενώ ο μεταλλικός χαρακτήρας των δομών MoS₂ επιβεβαιώνεται από τις δονήσεις των φωνονίων J₁-J₃.



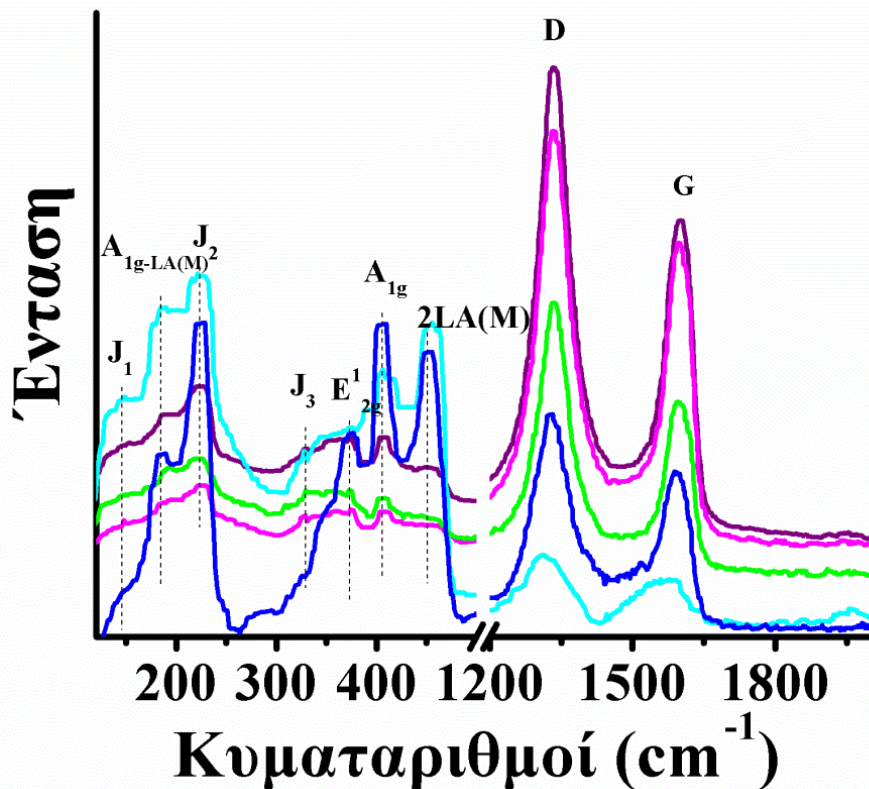
Εικόνα 23. Φάσματα Raman για τα $(\text{ATTM})_{25}/(\text{CaCO}_3)_{50}/\text{DMF}_3$ (μαύρο), $(\text{ATTM})_{25}/(\text{CaCO}_3)_{75}/\text{DMF}_3$ (κόκκινο), $(\text{ATTM})_{25}/(\text{CaCO}_3)_{100}/\text{DMF}_3$ (πράσινο), $(\text{ATTM})_{25}/(\text{CaCO}_3)_{50}/\text{DMF}_6$ (μπλε), $(\text{ATTM})_{25}/(\text{CaCO}_3)_{75}/\text{DMF}_6$ (γαλάζιο) και $(\text{ATTM})_{25}/(\text{CaCO}_3)_{100}/\text{DMF}_6$ (ροζ), $\lambda_{\text{exc}} = 633 \text{ nm}$.

Στην Εικόνα 24 παρουσιάζονται τα φάσματα Raman του MoS_2/rGO 1 υβριδικού υλικού, καθώς και των υλικών αναφοράς GO και MoS_2 απουσία βάσης (είτε GO είτε CaCO_3). Στο φάσμα που αντιστοιχεί στο υβριδικό υλικό 1, είναι εμφανείς οι κορυφές που αντιστοιχούν στον μεταλλικό πολυτύπο των MoS_2 . Το ίδιο παρατηρήθηκε και στο φάσμα του MoS_2 που παρασκευάστηκε χωρίς τη χρήση κάποιας βάσης, ενώ το φάσμα Raman του GO εμφανίζει τις φασματικές ταινίες D και G στους 1329 και 1598 cm^{-1} , αντίστοιχα. Η φασματική ταινία D σχετίζεται με τις ατέλειες στο πλέγμα του γραφενίου, ενώ η G σχετίζεται με τις δονήσεις του δικτύου sp^2 των ατόμων άνθρακα που συνθέτουν το πλέγμα του γραφενίου. Στο φάσμα του MoS_2/rGO 1, είναι εμφανείς οι D και G ταινίες λόγω της παρουσίας του rGO, ενώ παρατηρήθηκε πως η αναλογία της έντασης των ταινιών D προς G ($I_{D/G}$) αυξήθηκε κατά 25 % για το MoS_2/rGO 1 σε σχέση με εκείνη του GO, με τιμές 1.6 και 1.28, αντίστοιχα. Η τελευταία παρατήρηση, συμφωνεί με το φάσμα IR, καθώς η ακτινοβολία μικροκυμάτων που χρησιμοποιήθηκε για την σύνθεση των υλικών, συντέλεσε στην απομάκρυνση των οξυγονούχων ομάδων, αλλά και στη δημιουργία μικρών αγώγιμων «νησίδων» γραφενίου.²²⁴



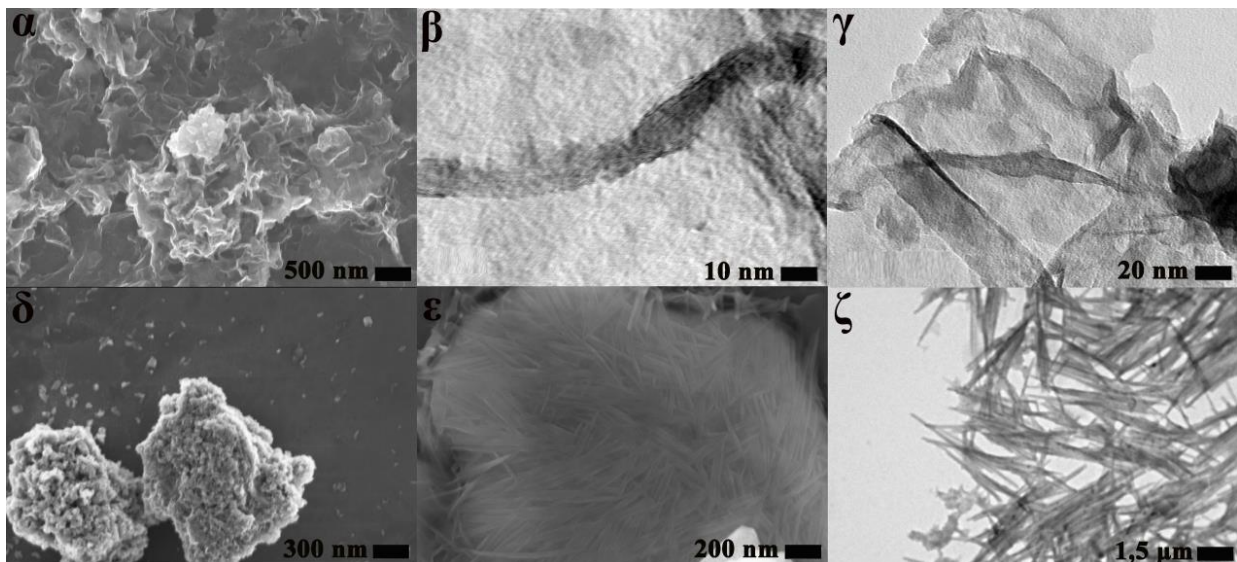
Εικόνα 24. Φάσματα Raman για το MoS₂/rGO υβριδικό υλικό 1 (κόκκινο), untemplated MoS₂ (μαύρο) και GO (γκρι), λ_{exc} = 633 nm.

Τα φάσματα Raman για τα υπόλοιπα υβριδικά υλικά 2-6 εμφανίζουν παρόμοια χαρακτηριστικά με το υλικό 1, με τις χαρακτηριστικές ταινίες που αντιστοιχούν στα GO και MoS₂ να είναι εμφανείς στα φάσματα της Εικόνας 25.



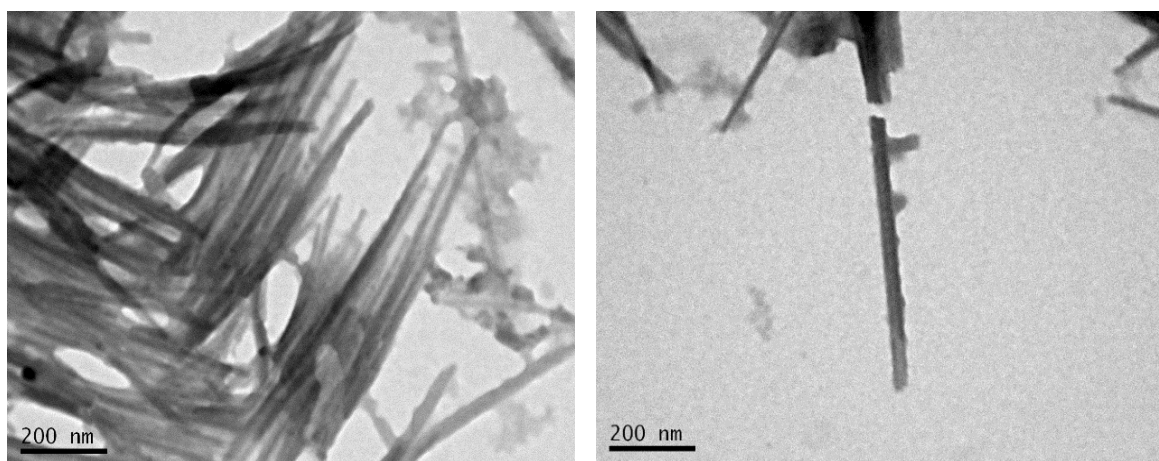
Εικόνα 25. Φάσματα Raman για τα MoS₂/rGO υβριδικά υλικά 2 (πράσινο), 3 (μπλε), 4 (γαλάζιο), 5 (ροζ) and 6 (μωβ), λ_{exc} = 633 nm.

Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός για τις νανοδομές MoS₂/rGO πραγματοποιήθηκε με την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και την ηλεκτρονική μικροσκοπία διαπερατότητας (TEM). Συγκεκριμένα, στην Εικόνα 26α παρουσιάζεται η εικόνα SEM για το υβριδικό υλικό 1 όπου φαίνονται κυρίως φύλλα γραφενίου με ένα μικρό ποσοστό ανόργανου υλικού. Από την άλλη πλευρά, στην Εικόνα 26β εμφανίζονται οι νανοδομές MoS₂ για το υβριδικό υλικό 1 που έχουν αναπτυχθεί στο γραφένιο με τη μικροσκοπία TEM, ενώ παρόμοια μορφολογία παρουσιάζει και το υβριδικό υλικό 5 όπως φαίνεται στην Εικόνα 26γ. Οι νανοδομές sa-MoS₂ όπου χρησιμοποιήθηκε το CaCO₃ ως βάση για την ανάπτυξή τους παρουσιάζονται στην Εικόνα 26δ. Σε αντίθεση με πριν, οι νανοδομές έχουν δημιουργήσει μικρά συσσωματώματα, ενώ το μικρό τους μέγεθος μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι η ανάπτυξη των νανοδομών συμβαίνει σε περιορισμένο περιβάλλον, λόγω των κρυστάλλων CaCO₃ που βρίσκονται σε περίσσεια στο διάλυμα. Εκτός από τα μικρά συσσωματώματα παρατηρήθηκαν μονοδιάστατοι νανοράβδοι μήκους 200 nm-10 μm, με διάμετρο περίπου 20-100 nm, όπως φαίνονται στις Εικόνες 26ε και ζ.



Εικόνα 26. (α) Εικόνες SEM του υλικού MoS₂/rGO 1. (β, γ) Εικόνες TEM των υλικών 1 και 5, αντίστοιχα. (δ, ε) Εικόνες SEM του sa-MoS₂ στις οποίες απεικονίζονται μικρά συσσωματώματα νανοσωματιδίων και νανοράβδοι, αντίστοιχα. (ζ) Εικόνες TEM των νανοράβδων sa-MoS₂.

Επιπρόσθετα, εικόνες TEM των νανοράβδων sa-MoS₂ παρουσιάζονται στην Εικόνα 27.

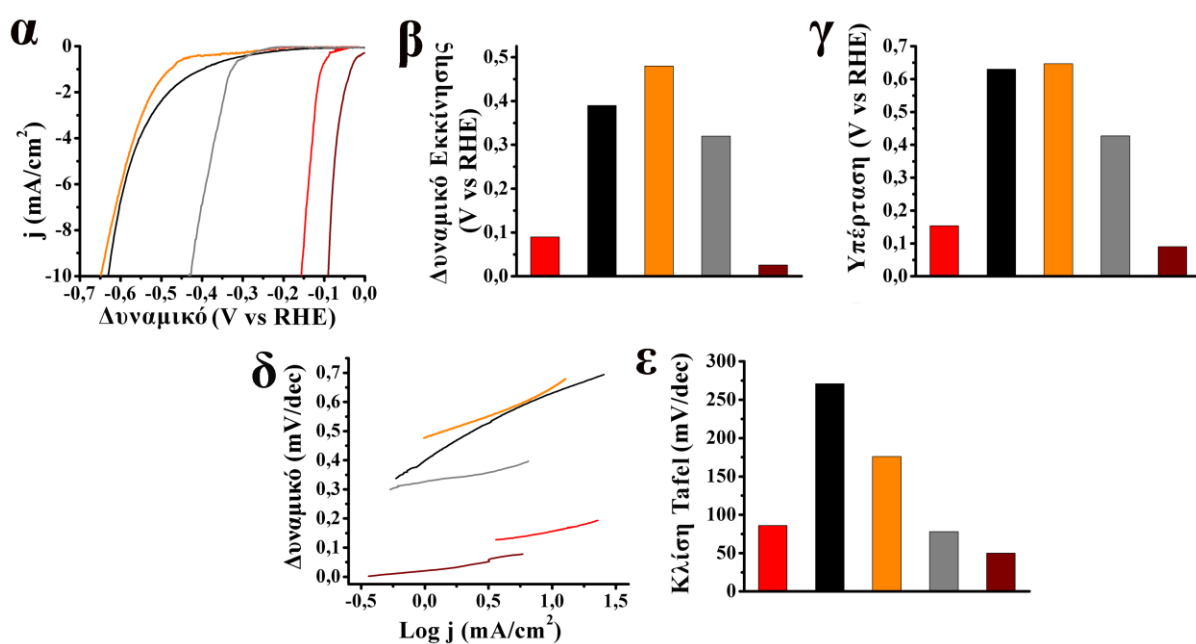


Εικόνα 27. Εικόνες TEM των νανοράβδων sa-MoS₂.

Στη συνέχεια αξιολογήθηκε η ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα όλων των υβριδικών υλικών που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της γραμμικής βολταμετρίας (LSV). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με ταχύτητα σάρωσης 5 mV s⁻¹ χρησιμοποιώντας περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο εργασίας από υαλώδη άνθρακα, υπό συνεχόμενη ροή αζώτου σε υδατικό διάλυμα ηλεκτρολύτη 0,5 M H₂SO₄. Στην Εικόνα 28 παρουσιάζονται και συγκρίνονται οι καμπύλες πόλωσης για τα υβριδικά υλικά MoS₂/rGO και των sa-MoS₂, MoS₂ χωρίς βάση, GO και του εμπορικού Pt (20% σε άνθρακα) στις οποίες είναι εμφανής η σημαντική βελτίωση της ηλεκτροκαταλυτικής δραστηριότητας των υβριδικών υλικών 1-6 με την προσθήκη του GO. Το τελευταίο γίνεται αντιληπτό από την αύξηση του καθοδικού ρεύματος σε ένα συγκεκριμένο δυναμικό. Στις Εικόνες 28β και 29β

παρουσιάζονται οι τιμές δυναμικού εκκίνησης για όλα τα υλικά, οι οποίες είναι υψηλότερες από τις αντίστοιχες των υλικών αναφοράς, τονίζοντας με αυτό τον τρόπο τον βοηθητικό ρόλο του GO στα υβριδικά υλικά για την παραγωγή υδρογόνου. Πιο συγκεκριμένα, υψηλότερο δυναμικό εκκίνησης (onset overpotential) παρουσίασε το υβριδικό υλικό 1 με δυναμικό -0,09 V vs RHE (Εικόνα 28β). Η τιμή αυτή μετατοπίστηκε κατά 300 mV σε πιο θετικά δυναμικά σε σχέση με εκείνη που παρουσίασε το MoS₂ που παρασκευάστηκε χωρίς βάση στα -0,390 V, ενώ την υψηλότερη τιμή δυναμικού εκκίνησης παρουσιάζει το Pt στα 0,026 V.

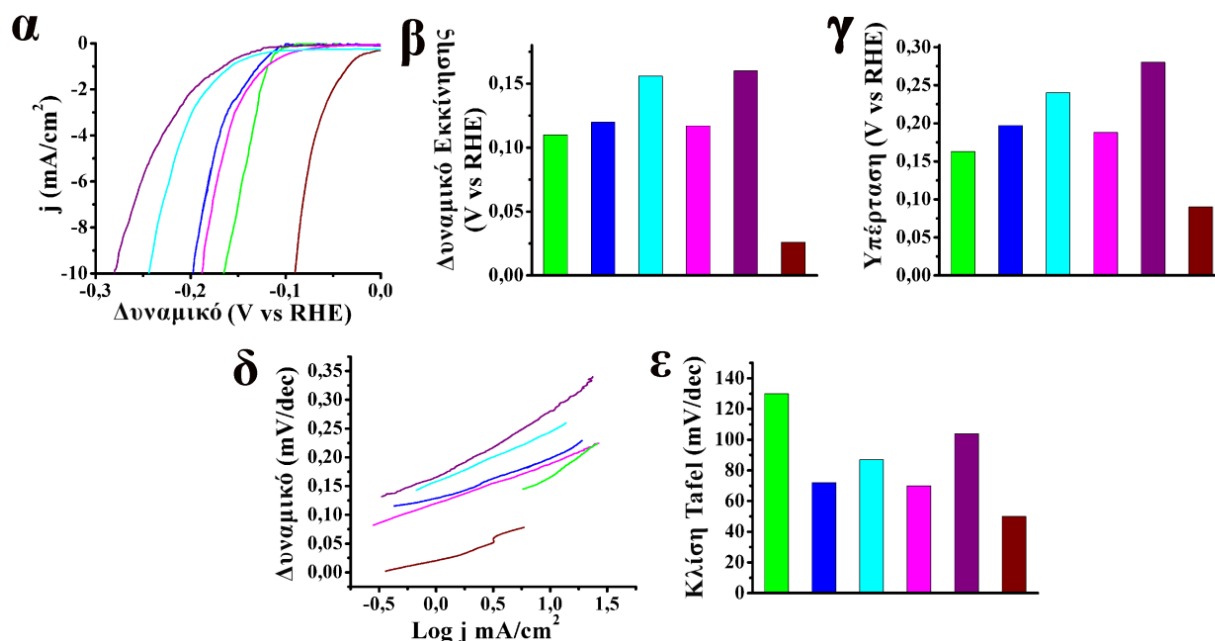
Πρέπει να αναφερθεί πως η πυκνότητα του καθοδικού ρεύματος είναι ανάλογη της παραγωγής υδρογόνου και είναι σύνηθες οι διάφοροι ηλεκτροκαταλύτες για την HER να συγκρίνονται σε πυκνότητα ρεύματος 10 mA/cm². Οι τιμές δυναμικού όλων των υλικών για την πυκνότητα ρεύματος 10 mA/cm² παρουσιάζονται στις Εικόνες 28γ και 29γ.



Εικόνα 28. (α) Καμπύλες πόλωσης LSV. (β, γ) Γραφήματα των τιμών δυναμικού εκκίνησης και υπέρτασης που αντιστοιχούν σε πυκνότητα ρεύματος -10 mA/cm², αντίστοιχα. (δ, ε) Κλίση Tafel και γραφήματα των αντίστοιχων τιμών. Κωδικόι χρωμάτων: MoS₂/rGO 1 (κόκκινο), untemplated MoS₂ (μαύρο), sa-MoS₂ (πορτοκαλί), GO (γκρι), και Pt/C (καφέ).

Όμοια με πριν, το 1 παρουσιάζει την καλύτερη ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα ανάμεσα στα υπόλοιπα υβριδικά υλικά εμφανίζοντας υπέρταση 0,154 V, μετατοπισμένη σε πιο θετικά δυναμικά κατά 476 mV σε σχέση με την αντίστοιχη του MoS₂ χωρίς βάση. Η ενισχυμένη καταλυτική δραστηριότητα του MoS₂/rGO αποδίδεται στον συνδυασμό των παρακάτω παραγόντων: (1) στον μεταλλικό χαρακτήρα των νανοδομών MoS₂, (2) στην

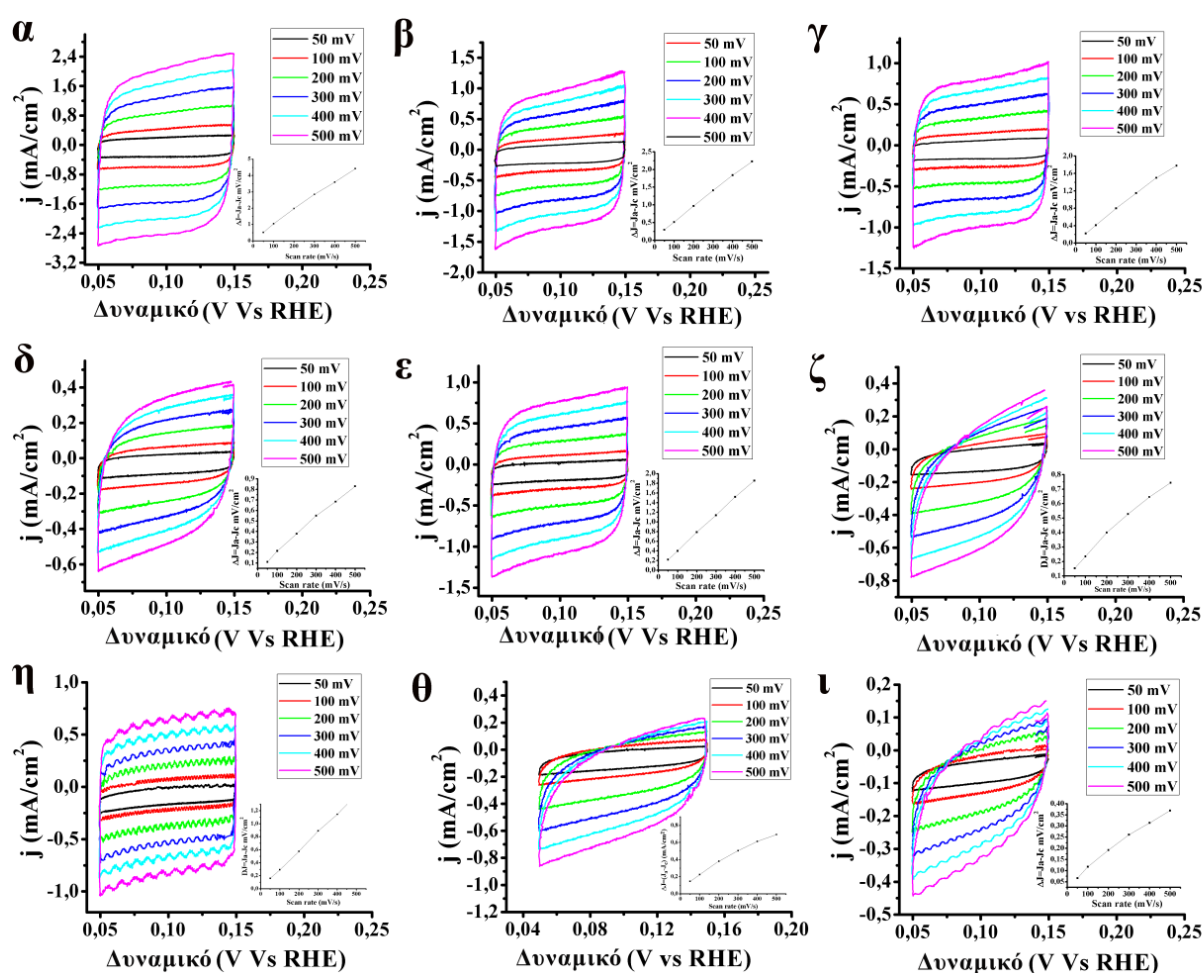
πολύ καλή επαφή τους με το rGO, και (3) στην απουσία οργανικών και/ή επιφανειοδραστικών ενώσεων. Επιπλέον, η βελτιωμένη απόδοση αποδίδεται στον μεγάλο αριθμό των αυξημένων άκρων των MoS₂ λόγω της σύνθεσης με την ακτινοβολία μικροκυμάτων.



Εικόνα 29. (α) Καμπύλες πόλωσης LSV. (β, γ) Γραφήματα των τιμών δυναμικού εκκίνησης και υπέρτασης που αντιστοιχούν σε πυκνότητα ρεύματος -10 mA/cm^2 , αντίστοιχα. (δ) Κλίση Tafel και (ε) γραφήματα των τιμών. Κωδικοί χρωμάτων: 2 (πράσινο), 3 (μπλε), 4 (γαλάζιο), 5 (ροζ), 6 (μωβ) και Pt/C (καφέ).

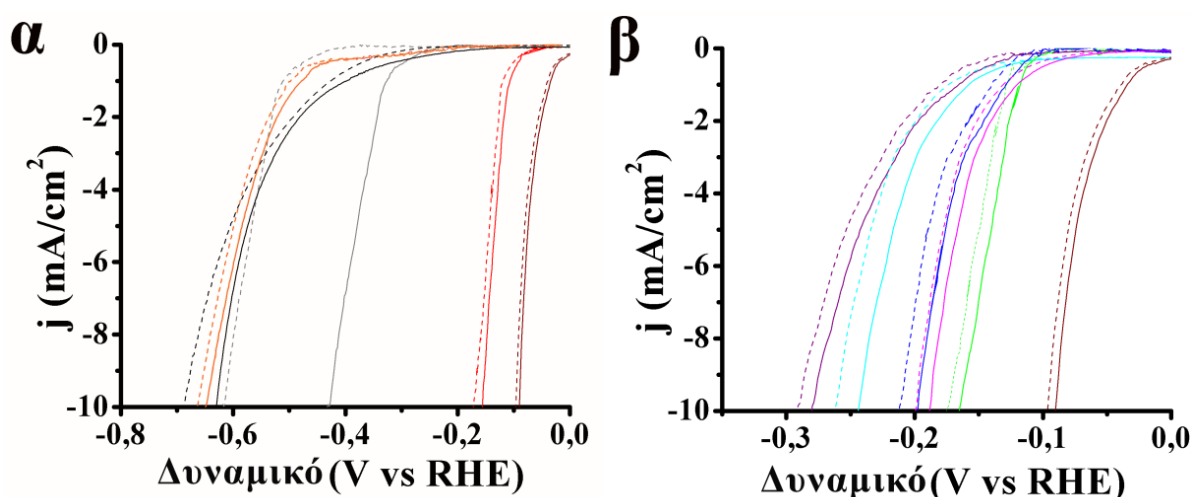
Προκειμένου να γίνει κατανοητός ο μηχανισμός της HER και να γίνει σαφές το στάδιο που καθορίζει τον ρυθμό της αντίδρασης (rate-limiting step) υπολογίστηκε η κλίση Tafel από τις καμπύλες πόλωσης για όλα τα υλικά, όπως φαίνεται στις Εικόνες 28γ και 29γ. Οι τιμές της κλίσης Tafel των υβριδικών υλικών βρέθηκαν μικρότερες σε σύγκριση με εκείνες των sa-MoS₂ και του MoS₂ χωρίς βάση, δηλώνοντας έτσι πως για την παραγωγή συγκεκριμένου ρεύματος απαιτείται μόνο χαμηλότερη υπέρταση. Οι τιμές της κλίσης Tafel για όλα τα υλικά είναι συγκεντρωμένες στις Εικόνες 28ε και 29ε. Η μικρότερη τιμή της κλίσης Tafel που παρουσιάζει το MoS₂/rGO 1 σημαίνει πως το στάδιο που καθορίζει τον ρυθμό αντίδρασης καθορίζεται από την Heyrovsky εκρόφηση που περιλαμβάνει τον δεσμό του προσροφημένου υδρογόνου με ένα πρωτόνιο με την ταυτόχρονη μεταφορά ηλεκτρονίων από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου.²²⁵ Από την άλλη, ο κυρίαρχος μηχανισμός για τα sa-MoS₂ και MoS₂ χωρίς βάση αλλά και τα υπόλοιπα υβριδικά υλικά 2-6 είναι η προσρόφηση του υδρογόνου στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου (Volmer προσρόφηση).²²⁵

Για να γίνουν περισσότερο κατανοητοί οι λόγοι της βελτίωσης της καταλυτικής απόδοσης των υβριδικών υλικών με την προσθήκη του GO υπολογίστηκε η ηλεκτροχημικά ενεργή επιφάνεια (electrochemically active surface area ECSA) για όλα τα υλικά. Η ECSA υπολογίστηκε σύμφωνα με την εξίσωση: $ECSA = C_{dl}/C_s$, όπου C_{dl} είναι η ηλεκτροκαταλυτική χωρητικότητα της διπλοστοιβάδας, ενώ το C_s είναι η ειδική χωρητικότητα της επίπεδης επιφάνειας με 1 cm^2 πραγματικής επιφάνειας, με θεωρητική χωρητικότητα ρεύματος $40 \mu\text{F}/\text{cm}^{226}$ για το επίπεδο ηλεκτρόδιο. Με τη μέθοδο της κυκλικής βολταμετρίας σε μη-φαρανταϊκές περιοχές, δηλαδή σε περιοχές που δεν λαμβάνουν χώρα άλλες αντιδράσεις και χρησιμοποιώντας διάφορες ταχύτητες σάρωσης 50, 100, 200, 300, 400 και 500 mV/dec (Εικόνα 30) υπολογίστηκε η τιμή ECSA από το C_{dl} από το διάγραμμα $\Delta j = (j_a - j_c)$ στα 0.1 V vs RHE συναρτήσει της ταχύτητας σάρωσης, σύμφωνα με την εξίσωση $C_{dl} = d(\Delta j)/2dV_b$.²²⁶



Εικόνα 30. Καμπύλες κυκλικής βολταμετρίας για το (α) υβριδικό υλικό 1, (β) 2, (γ) 3, (δ) 4, (ε) 5, (ζ) 6, (η) GO, (θ) untemplated MoS₂ και (ι) sa-MoS₂, που μετρήθηκαν υπό ροή αζώτου σε κορεσμένο υδατικό ηλεκτρολύτη 0,5 M H₂SO₄, με ταχύτητα περιστροφής 1.600 rpm και ρυθμό σάρωσης από 50 μέχρι 500 mV/s. Ένθετη εικόνα: γραφήματα του εξαρτώμενου ρυθμού σάρωσης με την πυκνότητα ρεύματος των αντίστοιχων υλικών.

Γενικά, οι τιμές ECSA βρέθηκαν σημαντικά μεγαλύτερες για τα MoS₂/rGO σε σύγκριση με τα υλικά αναφοράς. Πρέπει να σημειωθεί πως οι μεγάλες τιμές ECSA δηλώνουν αποτελεσματικότερη πρόσβαση στα ενεργά κέντρα κατάλυσης.²²⁷ Σε απόλυτη συμφωνία με τα προηγούμενα αποτελέσματα, το MoS₂/rGO 1 εμφανίζει την μεγαλύτερη τιμή ECSA. Τέλος, μελετήθηκε η σταθερότητα όλων των ηλεκτροκαταλυτών έπειτα από 1000 κύκλους με την μέθοδο της κυκλικής βολταμετρίας (Εικόνα 31). Όλα τα υλικά αποδείχθηκαν ιδιαίτερα σταθερά, καθώς για όλους τους καταλύτες παρατηρήθηκε αμελητέα απώλεια καθοδικού ρεύματος.



Εικόνα 31. Καμπύλες πόλωσης LSV για την HER για τα υλικά (a) 1 (κόκκινο), GO (γκρι), untemplated MoS₂ (μαύρο), sa-MoS₂ (πορτοκαλί), Pt/C (καφέ) και (b) 2 (πράσινο), 3 (μπλε), 4 (γαλάζιο), 5 (ροζ), 6 (μωβ), και Pt/C (καφέ), πριν (συνεχόμενες γραμμές) και μετά από 1.000 κύκλους (διακεκομμένες γραμμές). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν υπό ροή αζώτου σε κορεσμένο υδατικό ηλεκτρολύτη 0,5 M H₂SO₄, με ταχύτητα περιστροφής 1.600 rpm και ρυθμό σάρωσης 5 mV/s.

Όλοι οι παράμετροι για την HER πριν και μετά από 1000 κύκλους συνοψίζονται στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3. Παράμετροι για την ηλεκτροχημική παραγωγή της HER.

Καταλύτης	Δυναμικό εκκίνησης (V vs. RHE)	Υπέρταση (V vs. RHE) στα -10 mA/cm ²	Κλίσεις Tafel (mV/dec)	ECSA (cm ²)
MoS ₂	0,39	0,63	271	~2,25
MoS ₂ ^a	0,39	0,69	240	-
sa-MoS ₂	0,48	0,647	176	~5,35
sa-MoS ₂ ^a	0,49	0,66	180	-
1	0,09	0,15	77	~107,3
1 ^a	0,1	0,17	79	-
2	0,11	0,163	130	~54
2 ^a	0,12	0,17	125	-
3	0,12	0,197	72	~45,75
3 ^a	0,13	0,21	70	-
4	0,156	0,24	87	~43,75
4 ^a	0,168	0,26	90	-
5	0,117	0,188	70	~30,88
5 ^a	0,12	0,198	92	-
6	0,16	0,28	104	~28,5
6 ^a	0,17	0,29	109	-
GO	0,32	0,427	78	35
GO ^a	0,48	0,814	80	-
Pt/C	0,26	0,09	50	-
Pt/C ^a	0,054	0,096	50	-

*Μετά από 1.000 κύκλους.

3.4.3 Συμπεράσματα

Στο υποκεφάλαιο αυτό μελετήθηκε η σύνθεση πλούσιων σε ατέλειες νανοδομών MoS₂ με τη χρήση ακτινοβολίας μικροκυμάτων, χρησιμοποιώντας ως «σκληρή» και «μαλακή» βάση GO και CaCO₃, αντίστοιχα. Ταυτόχρονα μελετήθηκε η επίδραση της αναλογίας βάρους μεταξύ των πρόδρομων ενώσεων για την παρασκευή έξι υβριδικών υλικών MoS₂/rGO 1-6. Το MoS₂/rGO 1 παρουσίασε τη βέλτιστη αναλογία επιδεικνύοντας την καλύτερη ηλεκτροχημική επίδοση μεταξύ των υπόλοιπων MoS₂/rGO 2-6. Συγκεκριμένα το MoS₂/rGO 1 παρουσίασε τιμή υπέρτασης 154 mV για πυκνότητα ρεύματος 10 mA/cm² και τιμή κλίσης Tafel 77 mV/dec. Η σημαντική βελτίωση που εμφάνισαν όλα τα υβριδικά υλικά MoS₂/rGO αποδίδεται (α) στη μεταλλική φύση του MoS₂ και στην πολύ καλή επαφή με το rGO, (β) στην απουσία οργανικών και/ή επιφανειοδραστικών ουσιών και (γ) στην αύξηση των εκτεθειμένων άκρων για τα MoS₂. Επιπλέον, η μεγαλύτερη τιμή ECSA που σημειώθηκε για το MoS₂/rGO 1 επισημαίνει τη μεγάλη λειτουργική επιφάνεια των ενεργών καταλυτικών άκρων που οδηγεί στην αυξημένη παραγωγή υδρογόνου. Ο κυρίαρχος μηχανισμός σύμφωνα με το καθοριστικό στάδιο της αντίδρασης αξιολογήθηκε με τον υπολογισμό της κλίσης Tafel για όλα τα υλικά.

3.5 Υβριδικά υλικά γραφενίου ντοπαρισμένου με θείο/ διχαλκογενιδίων μετάλλων μετάπτωσης: σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη για ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου²²⁸

3.5.1 Πειραματικές διαδικασίες

Παρασκευή του GO. Το GO παρασκευάστηκε με οξείδωση του γραφίτη χρησιμοποιώντας μια τροποποιημένη μέθοδο βασισμένη σε εκείνη του Hummer.²²⁹ Πιο αναλυτικά, ο γραφίτης (2 mg) προστέθηκε σε μίγμα $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ (9:1 v/v) (12 mL) σε λουτρό πάγου. Στη συνέχεια προστέθηκε KM_4O_4 (6 g) και το μείγμα έμεινε υπό ανάδευση για 24 ώρες στους 50 °C. Έπειτα, το μείγμα αποχύθηκε σε πάγο (400 mL) με 30% H_2O_2 (3 mL) και διηθήθηκε χρησιμοποιώντας φίλτρο PTFE και μέγεθος πόρων 0,45 μm . Στη συνέχεια το μείγμα καθαρίστηκε με εκπλύσεις με μίγμα $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ (10:1 v/v) (55 mL). Ακολούθησαν φυγοκεντρήσεις με νερό μέχρι το υπερκείμενο διάλυμα να αποκτήσει pH 5,5. Τέλος το υλικό έμεινε στον φούρνο κενού στους 120 °C για να απομακρυνθεί η υγρασία.

Παρασκευή του SG. Για την παρασκευή του SG, οξειδίο του γραφενίου (40 mg) διασπάρθηκε σε διαιθυλενο-γλυκολικό-μεθυλαιθέρα (60 mL) και στη συνέχεια προστέθηκε το αντιδραστήριο Lawesson's (800 mg) και το μίγμα έμεινε σε λουτρό υπερήχων για 30 λεπτά. Έπειτα, το διάλυμα θερμάνθηκε στους 90 °C υπό ατμόσφαιρα αζώτου για 48 ώρες. Στη συνέχεια, ακολούθησε φυγοκέντρηση (ταχύτητα περιστροφής 4000 rpm) με μεθανόλη και η διαδικασία επαναλήφθηκε πέντε φορές κρατώντας το ίζημα. Τέλος, το SG έμεινε στον φούρνο στους 60 °C για 24 ώρες.

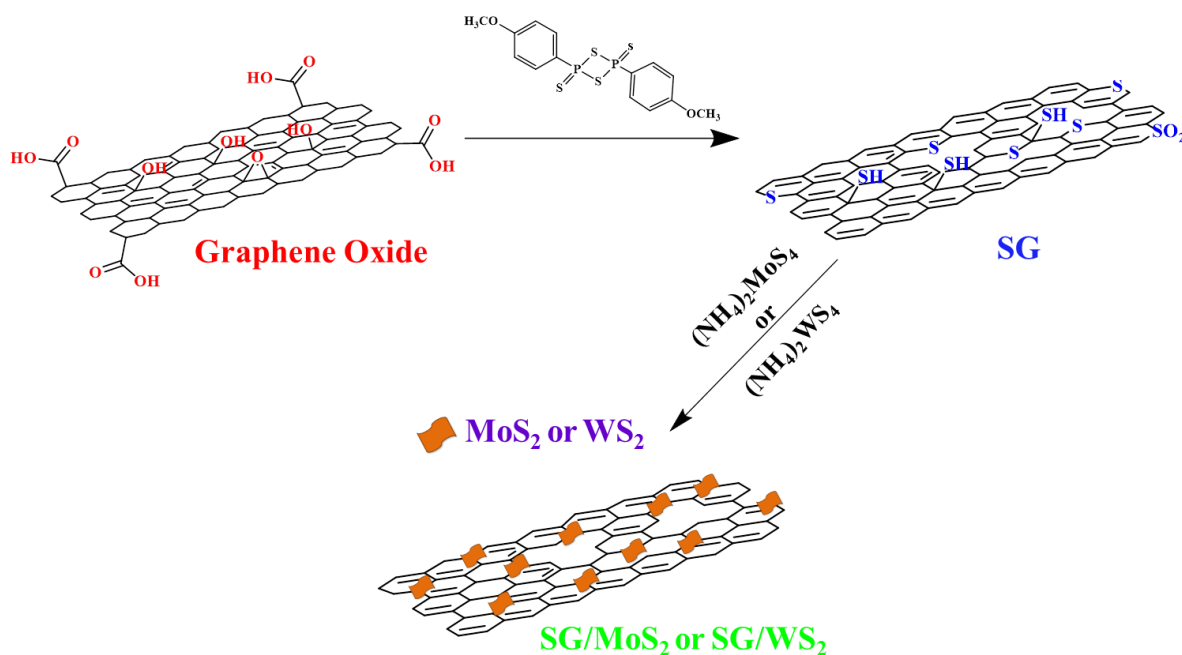
Παρασκευή SG/MoS₂ και SG/WS₂. Όλα τα υβριδικά υλικά SG/MoS₂ και SG/WS₂ παρασκευάστηκαν με ακτινοβολία μικροκυμάτων. Για την παρασκευή των MoS₂ και WS₂, τετραθειομολυβδαινικό αμμώνιο ((NH₄)₂MoS₄) (12 mg) ή τετραθειοβολφραμικό αμμώνιο ((NH₄)₂WS₄) (12 mg) διαλύθηκε σε DMF (3 mL). Για την παρασκευή των SG/MoS₂ και SG/WS₂, προστέθηκε SG στο μείγμα αντίδρασης. Συγκεκριμένα, SG (3 mg) και (NH₄)₂MoS₄ (1 mg) διαλύθηκαν σε DMF (3 mL) για την παρασκευή του SG/MoS₂ (δηλώνεται ως 3:1 σύμφωνα με την αναλογία βάρους των αντιδρώντων), ενώ SG (30 mg) και (NH₄)₂WS₄ (10 mg) χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή του SG/WS₂ (3:1). Με ανάλογο τρόπο παρασκευάστηκαν και τα SG/MoS₂ (1:1) και SG/WS₂ (1:1). Όλα τα δείγματα έμειναν στο λουτρό υπερήχων για 30 λεπτά πριν την ακτινοβολία με μικροκύματα ενώ ο καθαρισμός τους πραγματοποιήθηκε με φυγοκέντρηση (5 λεπτά, 4.000

rpm), απόχυση του υπερκείμενου διαλύματος και εκπλύσεις του στερεού υπολείμματος με διμεθυλοφορμαμίδιο, νερό και μεθανόλη.

3.5.2 Αποτελέσματα και συζήτηση

Στο εν λόγω υποκεφάλαιο μελετήθηκε η *in situ* ανάπτυξη νανοδομών MoS₂ και WS₂ στο SG κατά τη θερμική αποσύνθεση με ακτινοβολία μικροκυμάτων των πρόδρομων ενώσεων (NH₄)₂MoS₄ και (NH₄)₂WS₄, μελετώντας δυο διαφορετικές αναλογίες βάρους μεταξύ του SG και των ανόργανων πρόδρομων ενώσεων.

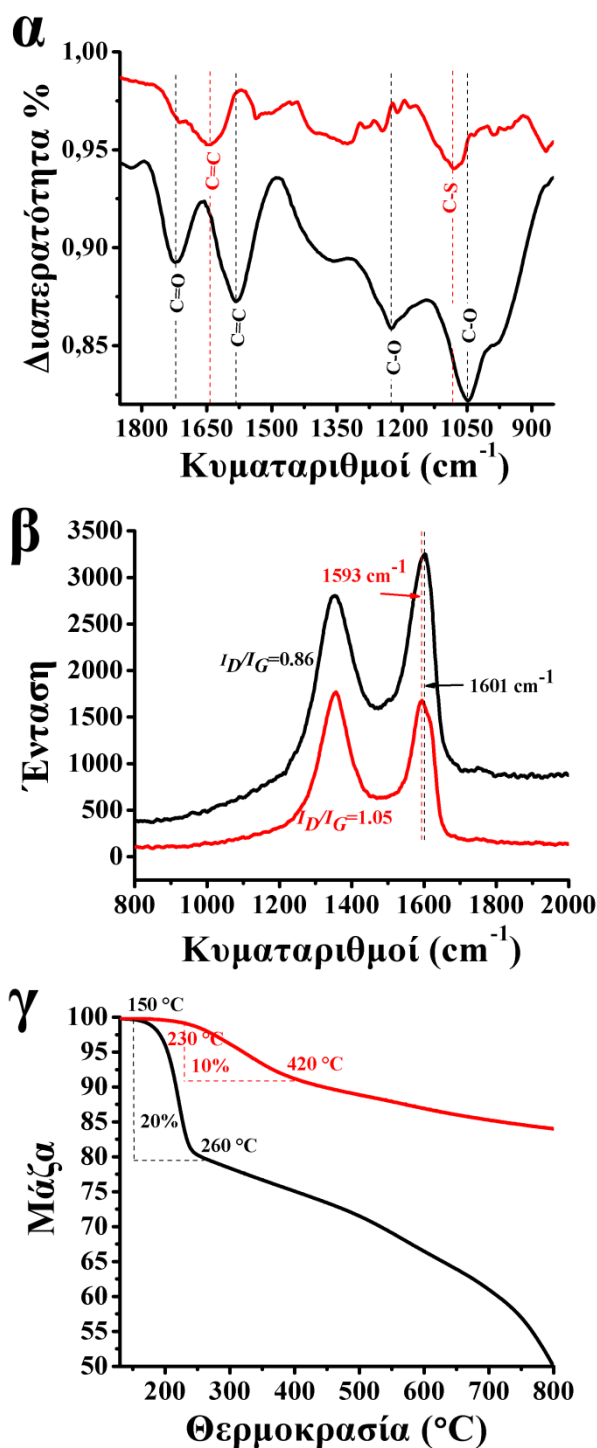
Η παρασκευή του SG πραγματοποιήθηκε με την προσθήκη του αντιδραστήριου Lawesson's όπως παρουσιάζεται στην Σχήμα 24. Το αντιδραστήριο Lawesson's έδρασε όχι μόνο ως πηγή θείου αλλά και ως αναγωγικός παράγοντας, αποκαθιστώντας τις ατέλειες στο πλέγμα του γραφενίου και σχηματίζοντας νέες περιοχές γραφενίου με sp² υβριδισμό.²³⁰



Σχήμα 24. Σχηματική αναπαράσταση του ντοπαρισμένου με θείου γραφενίου (SG) με το αντιδραστήριο Lawesson's και της μετέπειτα παρασκευής των ετεροδομών SG/MoS₂ και SG/WS₂ με ακτινοβολία μικροκυμάτων.

Στις Εικόνες 32α β και γ παρουσιάζονται τα φάσματα ATR-IR και Raman, καθώς και τα θερμογραφήματα για το GO και το SG αντίστοιχα, τα οποία επιβεβαιώνουν την επιτυχή παρασκευή του τελευταίου. Πιο αναλυτικά, στο φάσμα ATR-IR του SG είναι εμφανής η ταινία που αντιστοιχεί στις δονήσεις τάσεως του δεσμού C-S στους 1080 cm⁻¹, ενώ οι ταινίες που αντιστοιχούν στις οξυγονούχες ομάδες του GO εξαιτίας των δονήσεων τάσεως του καρβοξυλικού οξέος στα 1720 cm⁻¹ και των C-O στα 1220 και 1050 cm⁻¹

έχουν εξαφανιστεί ή έχουν ελαττωθεί σε πολύ μεγάλο βαθμό. Σημαντικές πληροφορίες δίνουν και τα φάσματα Raman στην Εικόνα 32β. Πιο συγκεκριμένα, το φάσμα Raman του SG παρουσιάζει αλλαγές σε σχέση με εκείνο του GO. Η φασματική ταινία G του SG, η οποία σχετίζεται με τις δονήσεις του δικτύου sp^2 των ατόμων άνθρακα, βρέθηκε μετατοπισμένη κατά 8 cm^{-1} στους 1593 cm^{-1} σε σχέση με εκείνη στο φάσμα του GO στους 1601 cm^{-1} . Αυτή η μετατόπιση είναι ενδεικτική του ντοπαρίσματος n-τύπου του SG.²³¹ Επιπλέον, η αναλογία της έντασης των ταινιών D προς G ($I_{D/G}$) αυξήθηκε για το SG στο 1,05 από 0,86 για το GO. Η αύξηση αυτή σχετίζεται με την εισαγωγή ατελειών στο πλέγμα εξαιτίας της εισαγωγής ατόμων θείου παράλληλα με τον σχηματισμό καινούριων περιοχών sp^2 υβριδισμού λόγω της ταυτόχρονης αναγωγής και του ντοπαρίσματος του γραφενίου. Στην Εικόνα 32γ παρουσιάζονται τα θερμογραφήματα για τα υλικά SG και GO που πραγματοποιήθηκαν υπό αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου. Η απώλεια μάζας που σημειώθηκε για το SG είναι μικρότερη κατά 50% σε σύγκριση με εκείνη του GO. Πιο συγκεκριμένα, στις θερμοκρασίες 230-420 °C το GO σημείωσε απώλεια μάζας 20% ενώ για το SG σημειώθηκε 10% απώλεια μάζας στο θερμοκρασιακό εύρος 150-260 °C. Αυτή η αύξηση της θερμοκρασίας αποσύνθεσης που παρατηρήθηκε για το SG οφείλεται στο γεγονός ότι το αντιδραστήριο Lawesson's όχι μόνο οδήγησε στην ενσωμάτωση ατόμων θείου στο πλέγμα αλλά βοήθησε στην αναγωγή των οξυγονούχων ομάδων του GO αποκαθιστώντας έτσι σε ένα βαθμό το γραφιτικό δίκτυο με την δημιουργία «νησίδων γραφενίου» sp^2 υβριδισμού.²³⁰ Η απώλεια μάζας που παρατηρείται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 420 °C αποδίδεται στη θερμική αποσύνθεση των ατελειών sp^3 που δημιουργούνται σε γειτονικά σημεία από όπου συμβαίνει η εισχώρηση των ατόμων θείου.

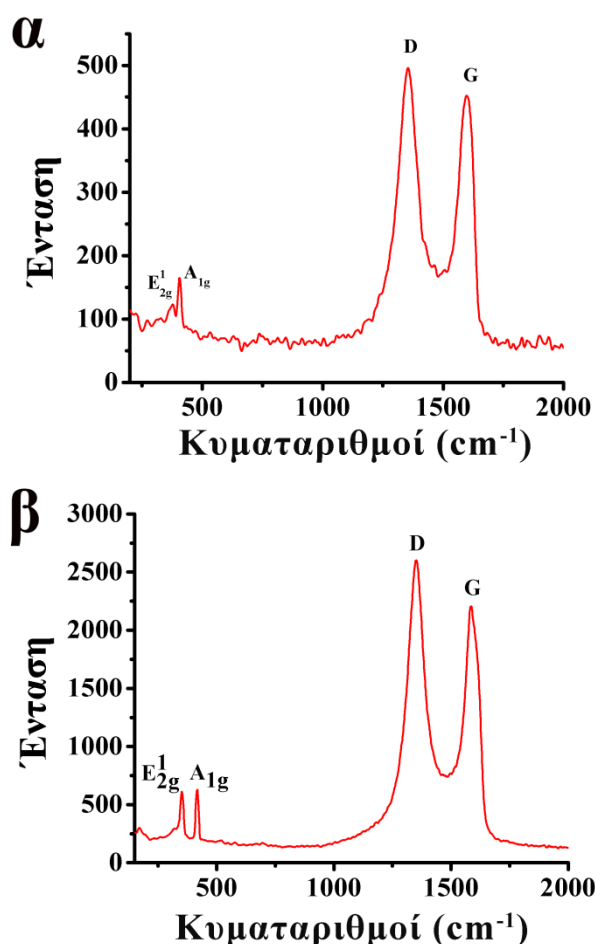


Εικόνα 32. (α) Φάσματα ATR-IR για το SG (κόκκινο) και το οξείδιο του γραφενίου (μαύρο). (β) Φάσματα Raman ($\lambda_{\text{exc}} = 514 \text{ nm}$), για το SG (κόκκινο) και το οξείδιο του γραφενίου (μαύρο). (c) Θερμογραφήματα για το SG (κόκκινο) και το οξείδιο του γραφενίου (μαύρο) υπό ροή αζώτου.

Στη συνέχεια, ακολούθησε η παρασκευή των ετεροδομών SG/MoS₂ και SG/WS₂ με τη βοήθεια της ακτινοβολίας μικροκυμάτων. Για τις νανοδομές SG/MoS₂ και SG/WS₂ μελετήθηκαν δυο διαφορετικές αναλογίες βάρους μεταξύ του SG και των ανόργανων πρόδρομων ενώσεων (NH₄)₂MoS₄ και (NH₄)₂WS₄ 3:1 και 1:1 (Σχήμα 24). Σε αντίθεση με τις ακριβές, σύνθετες και χρονοβόρες μεθόδους που

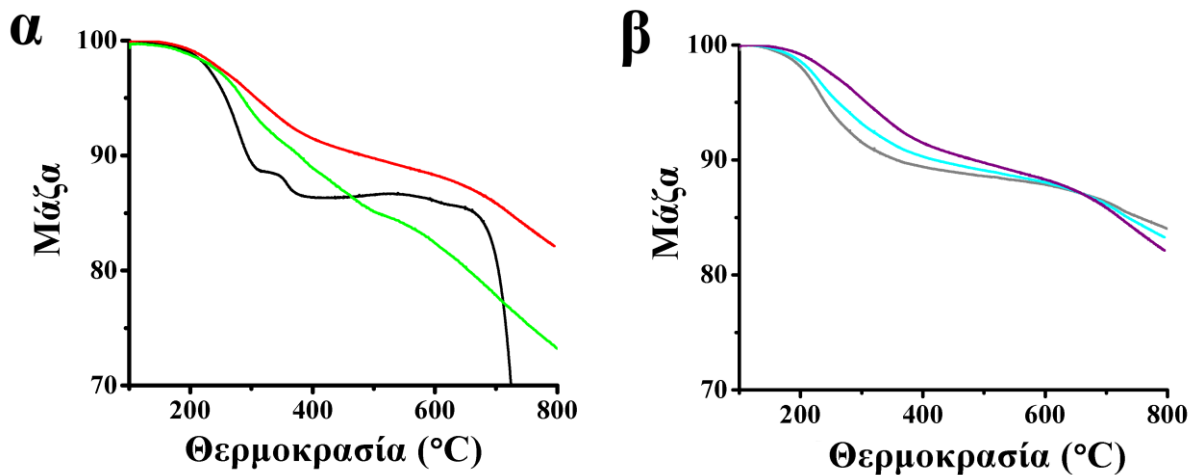
χρησιμοποιούνται για την παρασκευή ηλεκτροκαταλυτών βασισμένων σε MoS_2 , η ακτινοβολία με μικροκύματα αποτελεί μια εύκολη και φιλική προς το περιβάλλον μέθοδο με την οποία μπορούμε να ελέγξουμε το μέγεθος και τη μορφολογία των νανοδομών ώστε να δημιουργηθούν περισσότερα καταλυτικά κέντρα για την αντίδραση παραγωγής υδρογόνου.

Στο Εικόνα 33α και β παρουσιάζονται τα φάσματα Raman για τα υβριδικά υλικά SG/MoS_2 και SG/WS_2 , αντίστοιχα. Ανεξάρτητα από την αναλογία βάρους που χρησιμοποιήθηκε για τα υβριδικά υλικά 3:1 και 1:1, είναι εμφανείς οι χαρακτηριστικές κορυφές που αντιστοιχούν και στα δυο επιμέρους υλικά. Αναλύοντας το φάσμα του SG/MoS_2 (3:1) παρατηρούνται οι φασματικές ταινίες του MoS_2 στους 379 και 405 cm^{-1} που αντιστοιχούν στις δονήσεις εντός και εκτός επιπέδου E_{2g}^1 και A_{1g} , αντίστοιχα (Εικόνα 33 α).^{162,232,233} Οι αντίστοιχες χαρακτηριστικές φασματικές ταινίες για το SG/WS_2 (3:1) εντοπίζονται στους 352 και 415 cm^{-1} , αντίστοιχα, όπως φαίνονται στην Εικόνα 33β.²³⁴ Ακόμη, στα φάσματα και των δυο υβριδικών υλικών είναι εμφανείς οι δυο χαρακτηριστικές ταινίες D και G του SG, στους 1352 και 1593 cm^{-1} αντίστοιχα. Η ένταση των κορυφών D προς G και των δυο υλικών SG/MoS_2 και SG/WS_2 έμεινε σχεδόν ίδια με εκείνη του SG, 1,12 και 1,08 αντίστοιχα, το οποίο σημαίνει πως η ακτινοβολία μικροκυμάτων που χρησιμοποιήθηκε για την ανάπτυξη των νανοδομών MoS_2 και WS_2 στο SG δεν δημιούργησε επιπλέον ατέλειες στη δομή του τελευταίου.



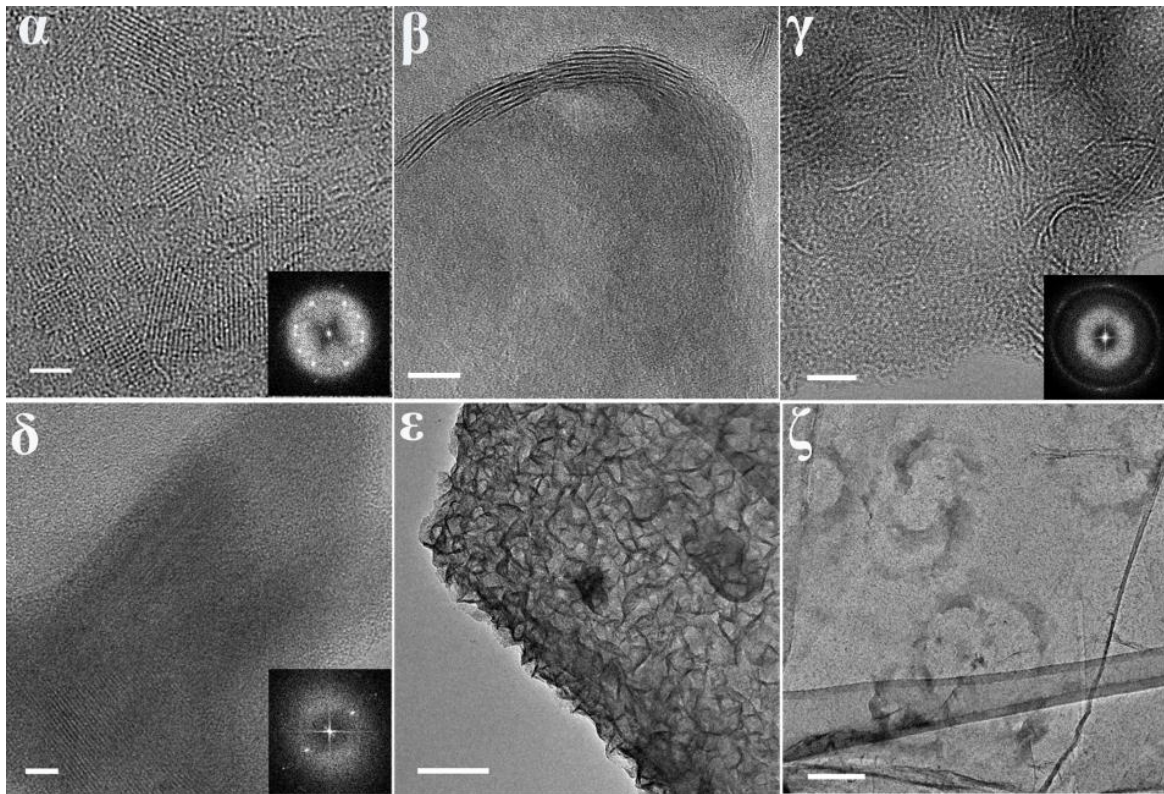
Εικόνα 33. Φάσματα Raman ($\lambda_{exc} = 514$) nm για τα υβριδικά υλικά (α) SG/MoS₂ (3:1) και (β) SG/WS₂ (3:1).

Στη συνέχεια, προκειμένου να εκτιμηθεί το ποσοστό των MoS₂ και WS₂ στα υβριδικά υλικά, πραγματοποιήθηκε θερμοσταθμική ανάλυση για όλους τους ηλεκτροκαταλύτες που παρασκευάστηκαν. Από τα θερμογραφήματα TGA στην Εικόνα 34α, το υλικό SG/MoS₂ (3:1) παρουσιάζει απώλεια μάζας 22% στο θερμοκρασιακό εύρος 200-800 °C, ενώ το υβριδικό υλικό που περιείχε λιγότερο SG, SG/MoS₂ (1:1), παρουσίασε 26% απώλεια μάζας στις αντίστοιχες θερμοκρασίες. Λαμβάνοντας υπόψη πως το SG είναι θερμικά ασταθές, χάνοντας 10% της μάζας του μεταξύ 230-420 °C, ενώ το MoS₂ παρουσιάζει μια συνεχή απώλεια μάζας σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος λόγω των ατελειών στο πλέγμα, τα ποσοστά των νανοδομών MoS₂ στα SG/MoS₂ (3:1) και SG/MoS₂ (1:1) εκτιμήθηκε ότι είναι 37 και 66% αντίστοιχα. Με ανάλογο τρόπο, από τα γραφήματα TGA των SG/WS₂ (3:1) και SG/WS₂ (1:1), (Εικόνα 34β), και λαμβάνοντας υπόψη τη συνολική απώλεια μάζας 16% του SG, το περιεχόμενο του WS₂ στα δυο υβριδικά υλικά εκτιμήθηκε ότι είναι 35 και 64%, αντίστοιχα.

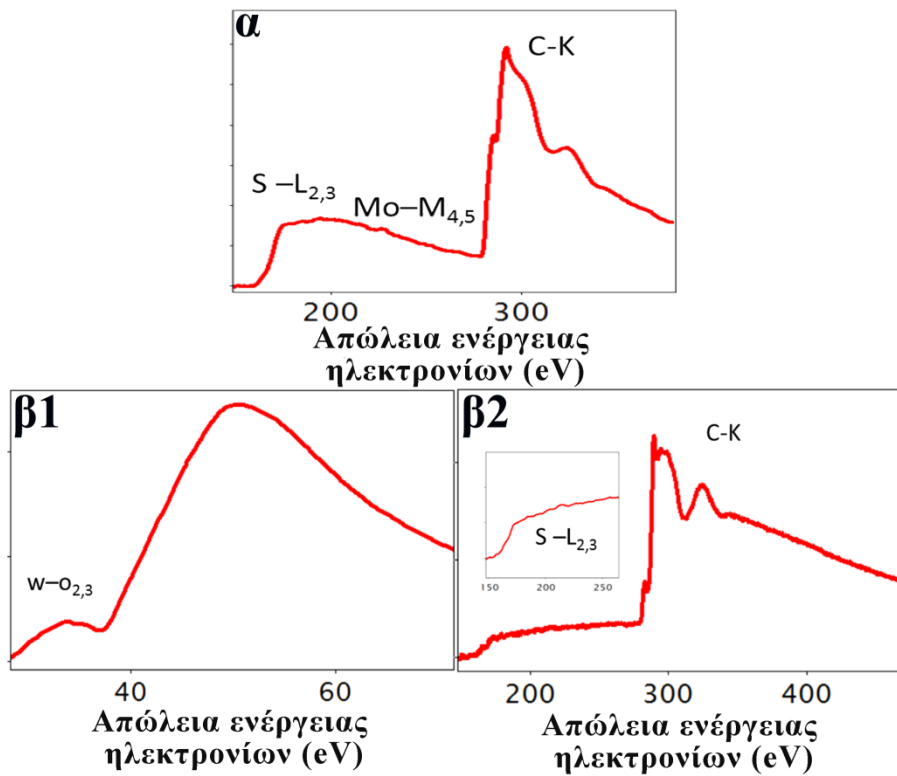


Εικόνα 34. Γραφήματα TGA για (α) SG/MoS₂ (3:1) (κόκκινο), SG/MoS₂ (1:1) (πράσινο), και MoS₂ (μαύρο), και (β) SG/WS₂ (3:1) (μωβ), SG/WS₂ (1:1) (γαλάζιο), και WS₂ (γκρι), υπό ατμόσφαιρα αζώτου.

Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός των υλικών πραγματοποιήθηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και ηλεκτρονική μικροσκοπία διαπερατότητας υψηλής ανάλυσης (HR-TEM). Στις Εικόνες 35 και 36 παρουσιάζονται οι εικόνες HR-TEM και τα φάσματα EEL για τα MoS₂, WS₂ και για τα υβριδικά υλικά με αναλογίες 3:1 και 1:1. Τα MoS₂ και WS₂ χωρίς SG παρουσίασαν διαφορετικές νανοδομές με διαφορετικούς κρυσταλλογραφικούς προσανατολισμούς, δημιουργώντας συσσωματώματα μεγέθους δεκάδων νανομέτρων. Με τη χρήση της φασματοσκοπίας EELS επιβεβαιώθηκε η παρουσία των MoS₂ και WS₂, το οποίο συμφωνεί με τις υπόλοιπες φασματοσκοπικές τεχνικές.

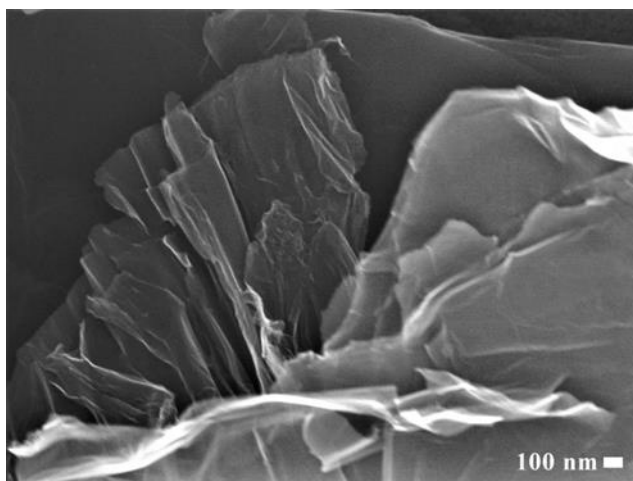


Εικόνα 35. Εικόνες HR-TEM του (α) MoS₂ που έχει τοποθετηθεί σε άμορφο υπόστρωμα άνθρακα, (β) SG/MoS₂ (1:1), (γ) SG/MoS₂ (3:1). Εικόνες HR-TEM του (δ) WS₂ σε άμορφο υπόστρωμα άνθρακα, (ε) SG/WS₂ (1:1), και (ζ) SG/WS₂ (3:1). Κλίμακα: (α) 2 nm, (β) 10 nm, (γ) 5 nm, (δ) 5 nm, (ε) 100 nm και (ζ) 100 nm.

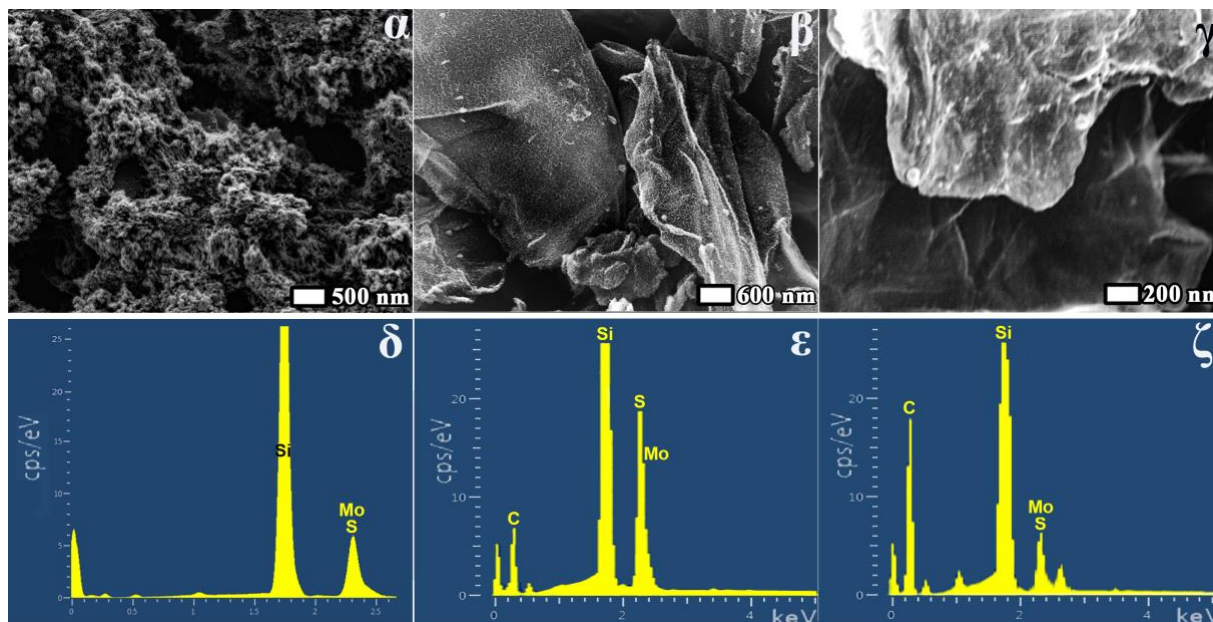


Εικόνα 36. (α) Φάσμα EEL του υλικού που απεικονίζεται στην Εικόνα 34γ, όπου φαίνονται οι κορυφές C-K, S-L_{2,3} και Mo-M_{4,5}. (β1, β2) Φάσματα EEL του υλικού της Εικόνας 34δ, όπου φαίνονται οι κορυφές C-K, S-L_{2,3} και W-O_{2,3}.

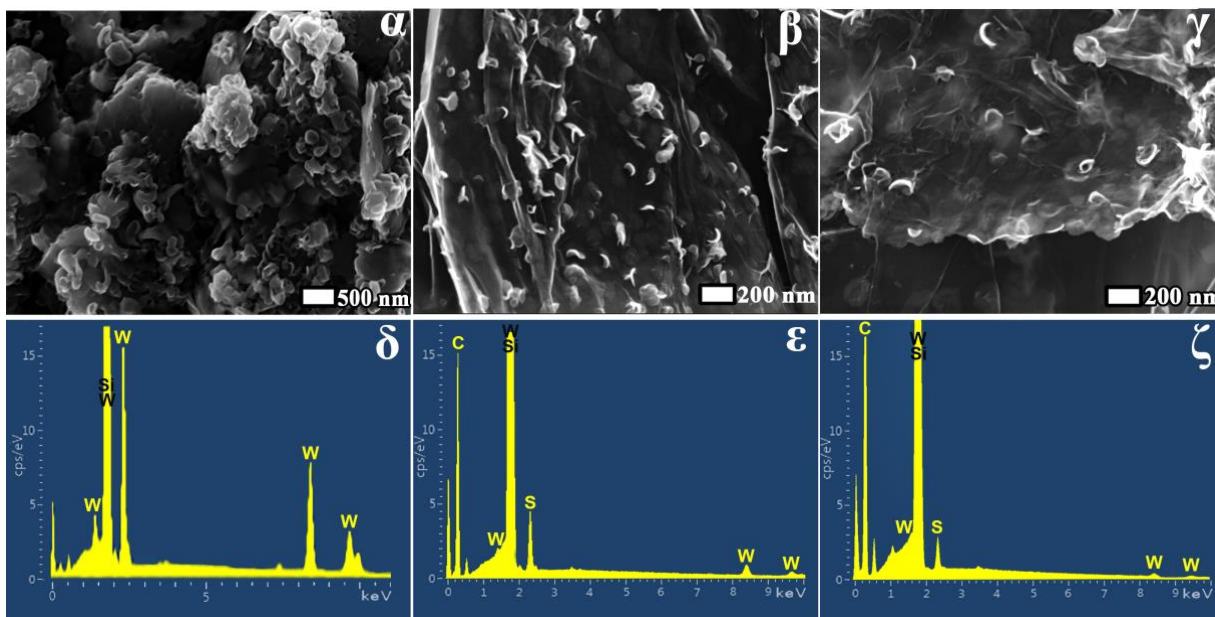
Επιπλέον, στην Εικόνα 37 παρουσιάζεται η εικόνα SEM για το SG, ενώ οι εικόνες SEM για τα MoS₂, SG/MoS₂, WS₂ και SG/WS₂ συνοδευόμενες από την φασματοσκοπία EDX παρουσιάζονται στις Εικόνες 37 και 38 αντίστοιχα, στις οποίες είναι εμφανείς οι νανοδομές MoS₂ και WS₂ στο SG.



Εικόνα 37. Αντιπροσωπευτική εικόνα SEM του SG.



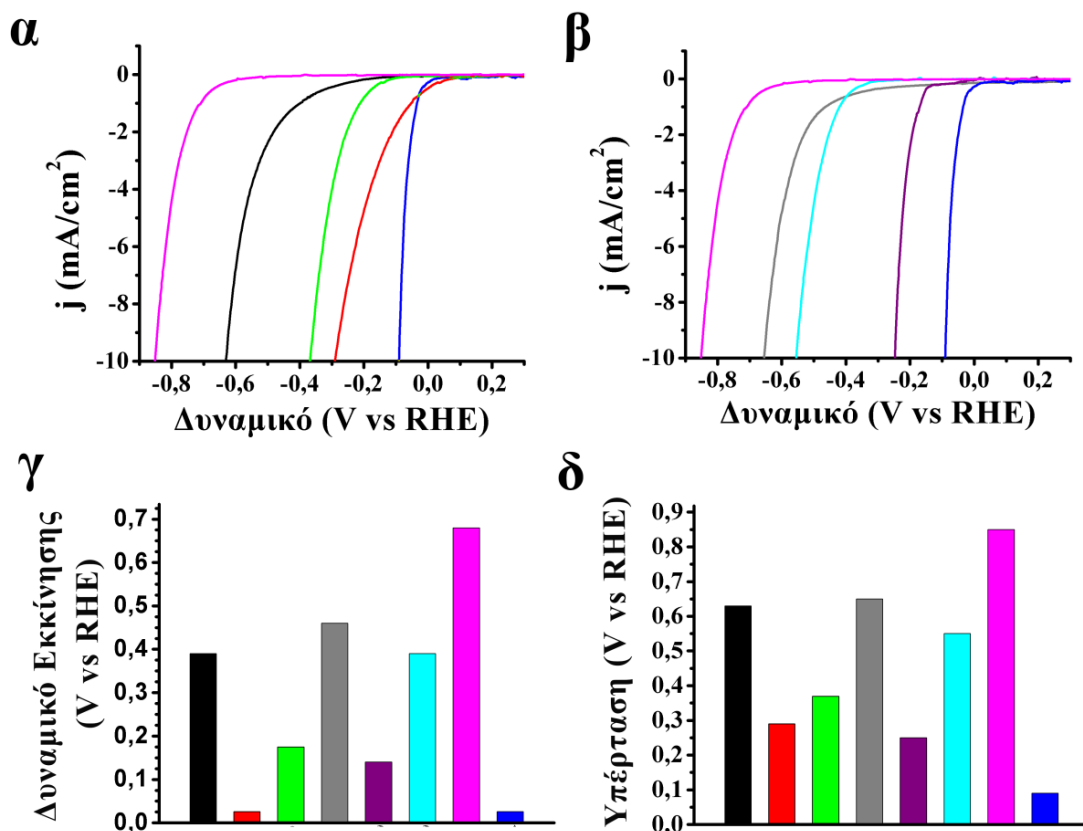
Εικόνα 38. Εικόνες SEM για (α) MoS₂, (β) SG/MoS₂ (1:1), και (γ) SG/MoS₂ (3:1). EDX για τα (δ) MoS₂, (ε) SG/MoS₂ (1:1), και (ζ) SG/MoS₂ (3:1). Η παρουσία του Si στα φάσματα EDX οφείλεται στο δειγματοφόρα που χρησιμοποιήθηκε.



Εικόνα 39. Εικόνες SEM για τα (α) WS_2 , (β) SG/WS_2 (1:1), και (γ) SG/WS_2 (3:1). EDX για τα (δ) WS_2 , (ε) SG/WS_2 (1:1), και (ζ) SG/WS_2 (3:1). Η παρουσία του Si στα φάσματα EDX οφείλεται στο δειγματοφόρα που χρησιμοποιήθηκε.

Στη συνέχεια μελετήθηκε η ηλεκτροκαταλυτική ικανότητα όλων των υλικών για την παραγωγή υδρογόνου με τη μέθοδο της γραμμικής βολταμετρίας (LSV). Οι μετρήσεις έγιναν με ταχύτητα σάρωσης 5 mV s^{-1} με περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο εργασίας από υαλώδη άνθρακα, υπό συνεχόμενη ροή αζώτου, χρησιμοποιώντας υδατικό ηλεκτρολύτη $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Στην Εικόνα 40α παρουσιάζονται οι καμπύλες πόλωσης για τα υλικά SG/MoS_2 (3:1) και SG/MoS_2 (1:1), MoS_2 , SG και του εμπορικού Pt (20% σε άνθρακα) (Pt/C) που χρησιμοποιήθηκε ως υλικό αναφοράς. Είναι εμφανές πως για το υλικό SG/MoS_2 , το καθοδικό ρεύμα αυξάνεται για ένα δεδομένο δυναμικό, σε σύγκριση με το MoS_2 και το SG. Πιο συγκεκριμένα, το SG/MoS_2 (1:1) σημείωσε δυναμικό εκκίνησης $-0,175 \text{ V vs RHE}$ μετακινημένο σε πιο θετικά δυναμικά κατά $0,215 \text{ V}$ σε σχέση με την τιμή $-0,390 \text{ V}$ του MoS_2 . Αξίζει να σημειωθεί πως το υβριδικό υλικό με τη μεγαλύτερη ποσότητα SG, δηλαδή το SG/MoS_2 (3:1) έδειξε την ίδια τιμή εκκίνησης δυναμικού με εκείνη του Pt/C $-0,026 \text{ V}$, όπως φαίνεται στην Εικόνα 40γ. Παρόμοια τάση εμφανίζουν και τα SG/WS_2 , εκ των οποίων ο ηλεκτροκαταλύτης με τη μεγαλύτερη ποσότητα SG, SG/WS_2 (3:1), έδειξε χαμηλότερο δυναμικό εκκίνησης με τιμή $-0,140 \text{ V}$ σε σύγκριση με τα SG/WS_2 (1:1) και WS_2 , με τιμές $-0,390 \text{ V}$ και $0,460 \text{ V}$, αντίστοιχα (Εικόνα 40β). Το γράφημα της Εικόνας 40γ συγκεντρώνει τις τιμές δυναμικού εκκίνησης για όλους τους ηλεκτροκαταλύτες. Τα παραπάνω αποτελέσματα

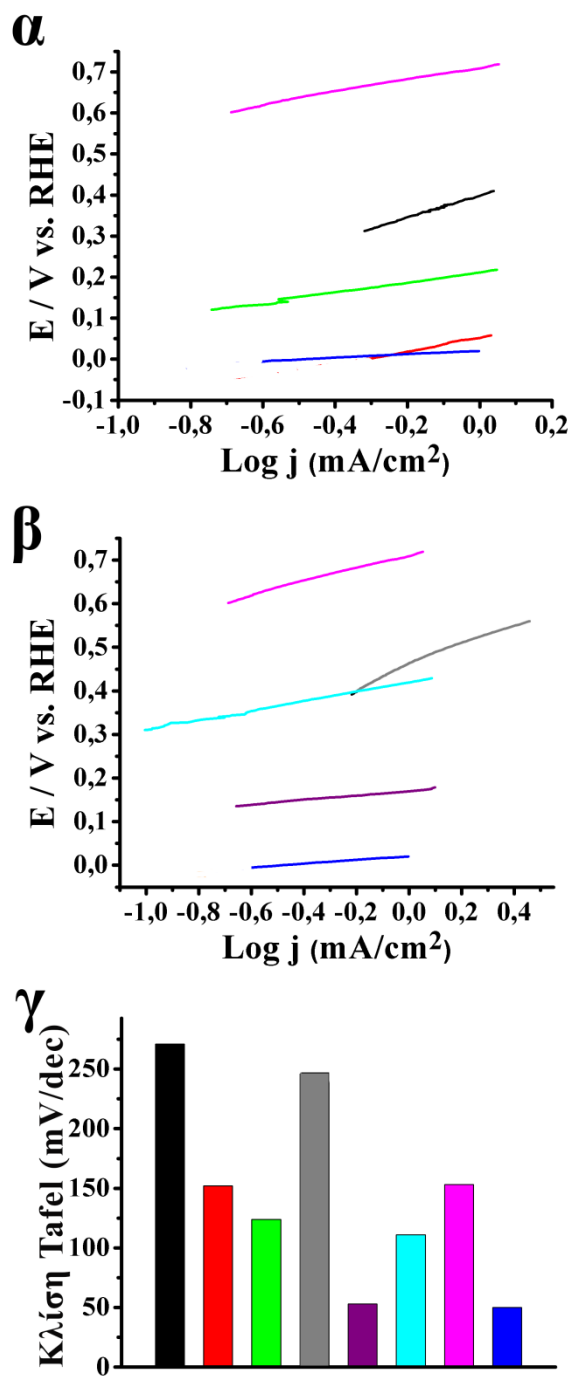
κάνουν σαφές τον ωφέλιμο ρόλο του SG ως υπόστρωμα το οποίο βοήθησε στην ομοιόμορφη ακινητοποίηση των MoS₂ και WS₂ και επίσης τονίζουν τη σημασία της σχετικής ποσότητας μεταξύ του SG και των MoS₂ και WS₂ ώστε να επιτευχθεί η βέλτιστη αναλογία για την καλύτερη καταλυτική επίδοση για την HER. Συνολικά, η βελτιωμένη ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα των υβριδικών υλικών οφείλεται στο συνεργιστικό αποτέλεσμα της αγωγίμης φύσης του SG και της πολύ καλής επαφής του με τα MoS₂ και WS₂, επιτρέποντας με αυτό τον τρόπο την αποτελεσματική μεταφορά φορτίου αλλά και την δημιουργία πολλών ενεργών κέντρων στα άκρα των TMDs, γεγονός που εξασφαλίζει ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα για τα υβριδικά υλικά συγκρίσιμη με εκείνη του Pt/C. Εστιάζοντας στην καλύτερες καταλυτικές επιδόσεις που έδειξαν τα υλικά με την μεγαλύτερη ποσότητα SG, SG/MoS₂ (3:1) και SG/WS₂ (3:1), φυσαλίδες υδρογόνου εμφανίζονται στην καθοδική πυκνότητα ρεύματος στα 0,6 και 0,3 mA/cm² αντίστοιχα, με αυξημένη τιμή στα δυναμικά -0,290 και -0,240 V. Θεωρώντας ότι το καθοδικό ρεύμα είναι ανάλογο της παραγωγής υδρογόνου, στην Εικόνα 40δ παρουσιάζεται το γράφημα όπου συγκρίνονται οι τιμές υπέρτασης των ηλεκτροκαταλυτών που αντιστοιχούν στην τιμή του καθοδικού ρεύματος 10 mA/cm², όπου τα υλικά SG/MoS₂ (3:1) και SG/WS₂ (3:1) παρουσιάζουν τις χαμηλότερες τιμές υπέρτασης.



Εικόνα 40. Γραμμικά βολταμογραφήματα σάρωσης (LSV) για την HER για τα (α) SG/MoS₂ (3:1) (κόκκινο), SG/MoS₂ (1:1) (πράσινο), MoS₂ (μαύρο), SG (ροζ) και Pt/C (μπλε), και (β) SG/WS₂ (3:1) (μωβ), SG/WS₂ (1:1) (γαλάζιο), WS₂ (γκρι), SG (ροζ) και Pt/C (μπλε). Οι μετρήσεις έγιναν υπό ροή αζώτου, σε υδατικό ηλεκτρολύτη 0,5 M H₂SO₄, με ταχύτητα περιστροφής 1.600 rpm και ταχύτητα σάρωσης 5 mV/s. (γ) Γράφημα των τιμών του δυναμικού εκκίνησης για όλα τα υλικά. (δ) Γράφημα για τις τιμές δυναμικού στην πυκνότητα ρεύματος -10 mA/cm² για όλα τα υλικά.

Προκειμένου να κατανοηθεί περισσότερο η βελτίωση της ηλεκτροκαταλυτικής δραστηριότητας των υβριδικών υλικών αλλά και να χαρακτηριστεί η επίδοση και η αποτελεσματικότητα της μεταφορά φορτίου τους, υπολογίστηκε η κλίση Tafel από τις καμπύλες LSV των καταλυτών, όπως φαίνεται στις Εικόνες 41α και β. Επιπλέον, το γράφημα των τιμών αυτών παρουσιάζεται στην Εικόνα 40γ. Η κλίση Tafel αποτελεί μια έμφυτη ιδιότητα των ηλεκτροκαταλυτών η οποία καθορίζεται από το στάδιο του ρυθμού της αντίδρασης, ενώ η ανάλυσή της μπορεί να βοηθήσει στον καθορισμό του ρυθμού της αντίδρασης αλλά και στη διευκρίνιση του μηχανισμού της HER. Τα υλικά αναφοράς MoS₂, WS₂ και SG έδειξαν σχετικά μεγάλες τιμές καμπύλης Tafel, 271, 246 και 153 mV/dec, αντίστοιχα. Αυτές οι τιμές υποδεικνύουν πως ο κυρίαρχος μηχανισμός της αντίδρασης είναι η εκρόφηση ενός πρωτονίου στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου μέσω μιας αναγωγικής

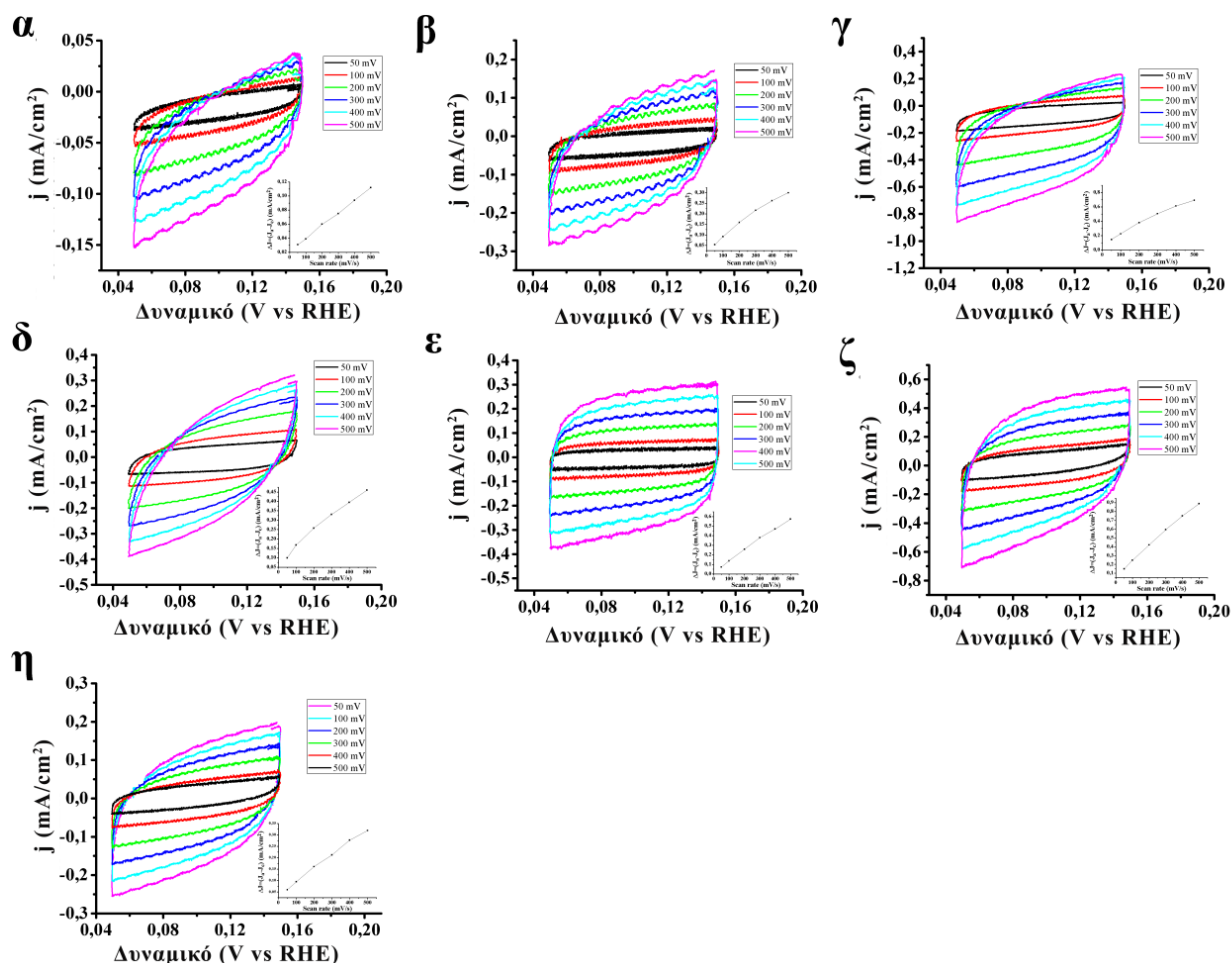
διαδικασίας, σύμφωνα με την Volmer προσρόφηση. Οι τιμές της κλίσης Tafel των υβριδικών υλικών ανεξάρτητα από την ποσότητα του SG είναι σημαντικά μικρότερες, εξαιτίας της καλής επαφής των MoS₂ και WS₂ με το SG, το οποίο συνεπάγεται την αύξηση της μεταφοράς φορτίου. Οι μικρότερες τιμές της κλίσης Tafel συνεπάγονται πως για την παραγωγή ίδιου ρεύματος απαιτείται χαμηλότερο δυναμικό, έτσι οι πολύ μικρότερες τιμές των υβριδικών υλικών δηλώνουν τη βελτίωση της καταλυτικής ικανότητας των MoS₂ και WS₂. Πιο αναλυτικά, τα υλικά SG/MoS₂ (3:1) και SG/WS₂ (3:1) έδειξαν τις μικρότερες τιμές κλίσης Tafel, συγκεκριμένα 152 και 53 mV/dec, αντίστοιχα, με τον ρυθμό της αντίδρασης να καθορίζεται από την Volmer προσρόφηση για το πρώτο, ενώ για το SG/WS₂ (3:1) να καθορίζεται από τον δεσμό του προσροφημένου υδρογόνου με το πρωτόνιο και τη μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου, το οποίο περιγράφεται με την Heyrovsky εκρόφηση. Ενώ, για τιμές κλίσης Tafel μικρότερες από 30 mV/dec κυρίαρχος μηχανισμός είναι ο ανασυνδυασμός δυο ατόμων υδρογόνου στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου – Tafel εκρόφηση.



Εικόνα 41. Κλίση Tafel για τα (α) SG/MoS₂ (3:1) (κόκκινο), SG/MoS₂ (1:1) (πράσινο), MoS₂ (μαύρο), SG (ροζ) και Pt/C (μπλε), και (β) SG/WS₂ (3:1) (μωβ), SG/WS₂ (1:1) (γαλάζιο), WS₂ (γκρι), SG (ροζ) και Pt/C (μπλε), δείχνοντας υπέρταση εναντίον πυκνότητα ρεύματος. (γ) Τιμές της κλίσης Tafel για όλα τα υλικά.

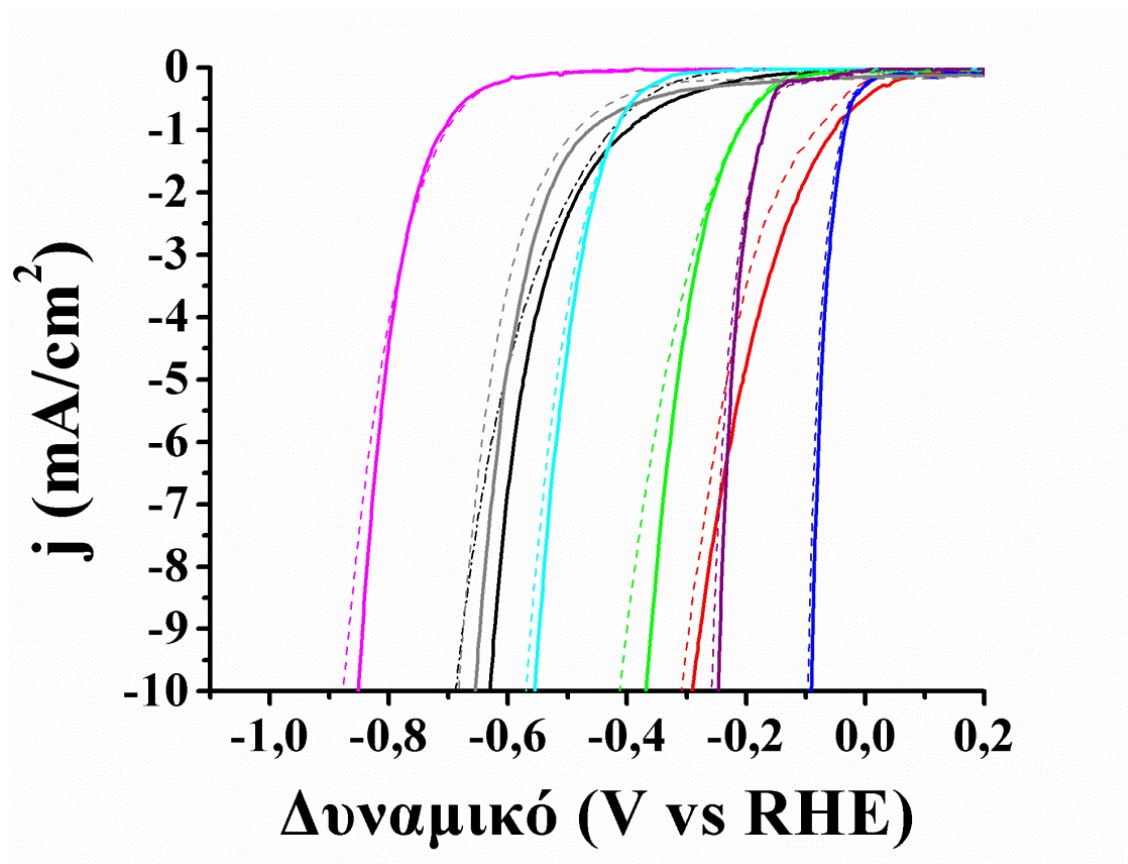
Στη συνέχεια, για να γίνει περισσότερο κατανοητή η ηλεκτροκαταλυτική δραστικότητα των SG/MoS₂ και SG/WS₂, υπολογίστηκε η ECSA, χρησιμοποιώντας μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας σε μη-φαρανταϊκές περιοχές με ταχύτητες σάρωσης 50, 100, 200, 300 400 και 500 mV/sec, όπως παρουσιάζονται στην Εικόνα 42. Όπως ήταν αναμενόμενο, οι τιμές ECSA για τα

υβριδικά υλικά με αναλογίες 3:1 ήταν μεγαλύτερες σε σύγκριση με αυτές των υλικών με αναλογία 1:1, τονίζοντας με αυτό τον τρόπο την ύπαρξη περισσότερων ενεργών καταλυτικών κέντρων.



Εικόνα 42. Καμπύλες κυκλικής βολταμετρίας (α) MoS_2 , (β) SG/MoS_2 (1:1), (γ) SG/MoS_2 (3:1), (δ) WS_2 , (ε) SG/WS_2 (1:1), (ζ) SG/WS_2 (3:1) και (η) SG . Οι μετρήσεις έγιναν σε ατμόσφαιρα αζώτου σε υδατικό ηλεκτρολύτη 0,5 M H_2SO_4 , με ταχύτητα περιστροφής 1.600 rpm και ρυθμό σάρωσης 50 έως 500 mV/s. Ένθετες εικόνες: εξάρτηση του ρυθμού σάρωσης με την πυκνότητα ρεύματος για τα αντίστοιχα υλικά.

Η σταθερότητα ενός ηλεκτρολύτη είναι ένας βασικός παράγοντας για την αξιολόγησή του. Σε αυτό το πλαίσιο, στην Εικόνα 43 παρουσιάζονται οι καμπύλες LSV των καταλυτών έπειτα από 1000 συνεχόμενους κύκλους. Τα υλικά αποδείχθηκαν ιδιαίτερα σταθερά καθώς παρατηρήθηκε αμελητέα απώλεια πυκνότητας ρεύματος, παρουσιάζοντας δυναμικά εκκίνησης, πυκνότητα ρεύματος στο -10 mA/cm^2 και τιμές κλίσης Tafel πολύ κοντά στις αντίστοιχες τιμές πριν τους χίλιους κύκλους. Όλες οι παράμετροι πριν και μετά την εφαρμογή των κύκλων συνοψίζονται στον Πίνακα 4.



Εικόνα 43. Καμπύλες LSV για την HER των υλικών (α) SG/MoS₂ (3:1) (κόκκινο), SG/MoS₂ (1:1) (πράσινο), MoS₂ (μαύρο), SG/WS₂ (3:1) (μωβ), SG/WS₂ (1:1) (γαλάζιο), WS₂ (γκρι), SG (ροζ) και Pt/C (μπλε) (ενιαίες γραμμές) πριν και μετά από 1.000 κύκλους (διακεκομμένες γραμμές). Οι καμπύλες LSV σε ατμόσφαιρα αζώτου σε υδατικό ηλεκτρολύτη 0,5 M H₂SO₄, με ταχύτητα περιστροφής 1.600 rpm και ρυθμό σάρωσης 5 mV/s.

Πίνακας 4. Παράμετροι για την ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου.

Καταλύτης	Δυναμικό Εκκίνησης (V vs. RHE)	Υπέρταση (V vs. RHE) στα -10 mA/cm ²	Κλίση Tafel (mV/dec)	ECSA (cm ²)
MoS ₂	0,39	0,63	271	~ 2,25
MoS ₂ ^a	0,39	0,69	240	-
SG/MoS ₂ (3:1)	0,026	0,29	152	~ 15,4
SG/MoS ₂ (3:1) ^a	0,033	0,30	160	-
SG/MoS ₂ (1:1)	0,175	0,37	124	~ 6,9
SG/MoS ₂ (1:1) ^a	0,175	0,41	111	-
WS ₂	0,46	0,65	246	~ 9,75
WS ₂ ^a	0,47	0,68	213	-
SG/WS ₂ (3:1)	0,14	0,25	53	~ 20
SG/WS ₂ (3:1) ^a	0,15	0,26	56	-
SG/WS ₂ (1:1)	0,39	0,55	111	~ 13,87
SG/WS ₂ (1:1) ^a	0,39	0,57	113	-
SG	0,68	0,85	153	~ 7,25
SG ^a	0,68	0,87	157	-
Pt/C	0,026	0,09	50	-
Pt/C ^a	0,054	0,096	50	-

*Μετά από 1.000 κύκλους.

3.5.3 Συμπεράσματα

Στο υποκεφάλαιο αυτό, αναλύθηκε η παρασκευή ετεροδομών SG/MoS₂ και SG/WS₂ με δυο διαφορετικές αναλογίες βάρους μεταξύ του SG και των ανόργανων πρόδρομων ενώσεων, 3:1 και 1:1. Για την παρασκευή των υβριδικών υλικών χρησιμοποιήθηκε η ακτινοβολία μικροκυμάτων με την οποία πραγματοποιήθηκε η θερμική αποσύνθεση των (NH₄)₂MoS₄ και (NH₄)₂WS₄ παρουσία του SG. Με τη βοήθεια των φασματοσκοπικών τεχνικών Raman και EELS η οποία συνοδεύει την μικροσκοπία HR-TEM, επιβεβαιώθηκε η επιτυχής παρασκευή των υβριδικών υλικών. Επιπλέον, τα υβριδικά υλικά εξετάστηκαν ενδελεχώς για την ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου. Από την ανάλυση των καμπυλών πόλωσης LSV συμπεραίνεται ότι η παρουσία του SG βελτίωσε σημαντικά τις επιδόσεις των MoS₂ και WS₂ για την HER σε βαθμό ώστε να είναι συγκρίσιμες με εκείνη του εμπορικού καταλύτη Pt/C. Η εξαιρετική ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα των SG/MoS₂ και SG/WS₂ αποδίδεται στα ακόλουθα: (α) στην ηλεκτροαρνητική διαφορά μεταξύ του άνθρακα και του θείου που επιφέρουν ντοπάρια τύπου-n στο γραφένιο, πολώνοντας τα γειτονικά άτομα άνθρακα στο γραφικό πλέγμα και βοηθώντας με αυτό τον τρόπο την HER, (β) στον αυξημένο αριθμό των ατελειών στο πλέγμα των TMDs λόγω της «από κάτω προς τα πάνω» συνθετικής προσέγγισης που χρησιμοποιήθηκε, (γ) στην πολύ καλή επαφή μεταξύ του SG και των TMDs, (δ) στην ομοιόμορφη ακινητοποίηση των TMDs στο SG και (ε) στο συνεργιστικό αποτέλεσμα μεταξύ των TMDs και του SG. Οι καλύτερες επιδόσεις για την HER σημειώθηκαν για τα υβριδικά υλικά με τη μεγαλύτερη ποσότητα SG, SG/MoS₂ (3:1) και SG/WS₂ (3:1). Η ομοιόμορφη ανάπτυξη και ακινητοποίηση των MoS₂ και WS₂ στην επιφάνεια του SG, χωρίς την χρήση επιφανειοδραστικών ουσιών ή μονωτικών οργανικών ενώσεων, διευκόλυνε την μεταφορά φορτίου εξαιτίας της καλής τους επαφής κάτι το οποίο είναι καθοριστικής σημασίας για την εξαιρετική καταλυτική ικανότητα των SG/MoS₂ και SG/WS₂. Ακόμη, η παρουσία των ενεργών καταλυτικών κέντρων στα MoS₂ και WS₂ σε συνδυασμό με τα καινοτόμα χαρακτηριστικά του SG συμβάλλουν εξίσου στην καταλυτική ικανότητα των SG/MoS₂ και SG/WS₂. Επιπλέον, οι μεγαλύτερες τιμές ECSA που εμφάνισαν τα SG/MoS₂ (3:1) και SG/WS₂ (3:1) αποδόθηκαν στη μεγαλύτερη λειτουργική επιφάνεια των ενεργών καταλυτικών κέντρων, το οποίο οδηγεί σε μεγαλύτερη παραγωγή υδρογόνου και ακολούθως σε βελτίωση της καταλυτικής απόδοσης. Επιπρόσθετα, από τον υπολογισμό της κλίσης Tafel βρέθηκε πως το στάδιο που καθορίζει τον ρυθμό της HER αντίδρασης για το SG/MoS₂ (3:1) είναι η προσρόφηση του υδρογόνου, ενώ η κινητική της αντίδρασης για το SG/WS₂ (3:1) καθορίζεται από την ηλεκτροχημική εκρόφηση του υδρογόνου που έχει προσροφηθεί.

Τέλος, η εύκολη προσέγγιση που περιγράφηκε σε αυτό το υποκεφάλαιο για την ανάπτυξη των υβριδικών υλικών SG/MoS₂ και SG/WS₂ αποτελεί έναν εναλλακτικό τρόπο παρασκευής ο οποίος θα μπορούσε να επεκταθεί στη σύνθεση διαφόρων υλικών αποτελούμενων από διάφορα μέταλλα μετάπτωσης και χαλκογόνα. Με αυτό τον τρόπο μπορεί να παραχθεί πληθώρα βιώσιμων ηλεκτροκαταλυτών, ανοίγοντας έτσι νέους δρόμους για της εφαρμογές μετατροπής και αποθήκευσης ενέργειας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΒΑΣΙΣΜΕΝΑ ΣΕ ΔΙΧΑΛΚΟΓΕΝΙΔΙΑ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ ΜΕΣΩ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗΣ «ΑΠΟ ΠΑΝΩ ΠΡΟΣ ΤΑ ΚΑΤΩ»

4.1 Υβριδικά υλικά διθειούχου μολυβδαινίου/θειούχου καδμίου: σύνθεση, χαρακτηρισμός και φωτοηλεκτροχημική μελέτη

4.1.1 Εισαγωγή

Τα μόνο- ή/και ολιγο-στοιβαδικά ημιαγώγιμα φύλλα MoS_2 έχουν συγκεντρώσει το ερευνητικό ενδιαφέρον εξαιτίας των καινοτόμων χαρακτηριστικών τους.^{71,93,171} Πιο συγκεκριμένα, το ενεργειακό τους χάσμα, η σταθερότητα, η υψηλή κινητικότητα ηλεκτρονίων αλλά και η υψηλή αναλογία ενεργοποίησης/απενεργοποίησης ρεύματος (current on/off ratio) που παρουσιάζουν τα καθιστά ιδανικά υλικά κατάλληλα να χρησιμοποιηθούν σε οπτοηλεκτρονικές συσκευές και φωτοβολταϊκά ηλιακά κελιά.^{71,93,112,113} Παρόλα αυτά, για την πλήρη εκμετάλλευση των ιδιοτήτων των TMDs ο συνδυασμός τους με άλλες λειτουργικές ομάδες ή υλικά είναι απαραίτητος. Σε αυτό το πλαίσιο έχουν αναπτυχθεί διάφορες προσεγγίσεις για την τροποποίηση αποφλοιωμένων φύλλων TMDs οι οποίες περιλαμβάνουν την πρόσδεση μορίων είτε ομοιοπολικά είτε μέσω υπερμοριακών αλληλεπιδράσεων.^{186,234} Συγκεκριμένα, η τροποποίηση των ημιαγώγιμων TMDs με οργανικές ενώσεις που φέρουν την ομάδα του 1,2-διθειολανίου επέτρεψε την ανάπτυξη υβριδικών υλικών με φωτοφυσικές και ηλεκτροκαταλυτικές ιδιότητες, διατηρώντας ανέπαφο το πλέγμα των TMDs.¹⁴⁷ Η συγκεκριμένη τροποποίηση επέτρεψε τη σύζευξη MoS_2 με πυρένιο¹⁴⁷ και με κβαντικές τελείες άνθρακα (CNDs).¹⁷⁹ Επιπλέον, βοήθησε στην παρασκευή υβριδικών υλικών μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων που αναπτύχθηκαν μεταξύ τροποποιημένων TMDs που φέρουν ομάδες αμμωνιακών ιόντων και πορφυρίνης¹³⁶ ή CNDs.¹⁹¹ Συγκεκριμένα, με πειράματα φασματοσκοπίας παροδικής απορρόφησης φεμπτο-δευτερολέπτου διαπιστώθηκε η μεταφορά ενέργειας από τις CNDs στα MoS_2 και WS_2 με φωτοδιέγερση των CNDs και των TMDs, ενώ διεγείροντας επιλεκτικά τα TMDs στο υβριδικό υλικό διαπιστώθηκε η μεταφορά φορτίου μόνο στο CND- MoS_2 .¹⁷⁹ Στον αντίποδα, η ένταση της εκπομπής φθορισμού της πορφυρίνης μειώθηκε λόγω της μεταφοράς ενέργειας από την τελευταία στα TMDs.¹³⁶ Επιπλέον, το υβριδικό υλικό CNDs/ MoS_2 στο οποίο έχουν αναπτυχθεί ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις αξιολογήθηκε για την καταλυτική του ενεργότητα στην ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου.¹⁹¹ Επιπλέον, αποφλοιωμένα φύλλα TMDs με ενώσεις που φέρουν την

ομάδα του 1,2-διθειολανίου, τροποποιήθηκαν με θετικά φορτισμένες αμμωνιακές ομάδες ώστε να αλληλεπιδράσουν με αρνητικά φορτισμένα πολυ (3-θειοφαίνια) μέσω δυνάμεων Coulomb, δημιουργώντας έτσι υβριδικό υλικό δότη-δέκτη ηλεκτρονίων.²³⁶

Ανάμεσα στους διάφορους δότες ηλεκτρονίων, οι ημιαγώγιμες κβαντικές τελείες έχουν ξεχωρίσει και μελετηθεί εκτενώς στα συστήματα που περιλαμβάνουν συλλογή φωτός εξαιτίας των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους.²³⁷ Πιο συγκεκριμένα, η ικανότητά τους να ρυθμίζουν την εκπομπή και την απορρόφηση του φωτός κατόπιν φωτοδιέγερσης, ανάλογα με το μέγεθος και το σχήμα τους τις καθιστά ιδανικά υλικά για εφαρμογές μετατροπής ενέργειας.^{238,239} Συγκεκριμένα, το θειούχο κάδμιο, με ενεργειακό χάσμα 2,4 eV συγκαταλέγεται στους πιο υποσχόμενους ημιαγωγούς για εφαρμογές συλλογής φωτός. Ακόμη, τα νανοσωματίδια CdS είναι σταθερά, παρουσιάζουν καλή απόδοση στην απορρόφηση φωτός και παρασκευάζονται εύκολα. Παρόλα αυτά, προβλήματα όπως ο γρήγορος ανασυνδυασμός τους εμποδίζουν την πλήρη αξιοποίησή τους στις προαναφερθείσες εφαρμογές. Προκειμένου να ξεπεραστεί το παραπάνω πρόβλημα έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνικές για την παρασκευή υβριδικών υλικών δότη-δέκτη ηλεκτρονίων.^{116,152,240,241}

Τα ημιαγώγιμα νανοσωματίδια μπορούν να συνδυαστούν με το MoS₂ για τη δημιουργία ετεροδομών. Πιο συγκεκριμένα, το MoS₂ αποτελεί ιδανικό υλικό για ετεροεπαφές τύπου p-n λόγω του ενεργειακού του χάσματος, της θερμικής σταθερότητας του και της ηλεκτροστατικής απόδοσής του. Στις ετεροδομές τύπου p-n, τα φωτοδιεγερμένα ηλεκτρόνια συσσωρεύονται στην επιφάνεια επαφής n ενώ η οπές στην επαφή τύπου p. Η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων και των οπών στην ετεροεπαφή βοηθά τη μεταφορά των φωτοδιεγερμένων ηλεκτρονίων και οπών ενώ εμποδίζει τον ανασυνδυασμό τους, το οποίο είναι σημαντικό στις εφαρμογές μετατροπής φωτός/ενέργειας. Σε αυτό το πλαίσιο, MoS₂ αναπτύχθηκαν σε εμπορικά CdS χρησιμοποιώντας ανόπτηση, ενώ η ετεροδομή MoS₂/CdS εξετάστηκε για τη φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου.^{242,243} Το υλικό MoS₂/CdS έδειξε βελτιωμένο φορτίο ανασυνδυασμού και ακολούθως βελτιωμένη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα από ότι το CdS. Ακολουθώντας διαφορετική προσέγγιση, ετεροδομές MoS₂/CdS αναπτύχθηκαν με διαδικασία δυο βημάτων η οποία περιλαμβάνει ηλεκτροαπόθεση και τη μέθοδο της εναπόθεσης με χημικό λουτρό (chemical bath deposition). Οι ετεροδομές MoS₂/CdS έδειξαν υψηλότερη φωτοηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα και σταθερότητα για τη διάσπαση του νερού σε σύγκριση με τα υμένια των CdS.²⁴⁰ Επιπλέον, κατασκευάστηκαν ηλιακές κυψελίδες

ετεροεπαφών MoS₂/CdS χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της εναπόθεσης με χημικό λουτρό και τη χημική εναπόθεση ατμών για την ανάπτυξη υμενίων MoS₂ σε υμένια CdS τα οποία έδειξαν ενδιαφέρουσες ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες για πιθανές φωτοβολταϊκές εφαρμογές.²⁴⁴ Παρόλα αυτά, οι παραπάνω μελέτες περιλαμβάνουν πολύπλοκες συνθετικές μεθόδους οι οποίες απαιτούν υψηλές θερμοκρασίες και δεν αποδίδουν πάντα σαφείς δομές.

Σε αυτό το υποκεφάλαιο, αποφλοιωμένα ημιαγώγιμα φύλλα MoS₂ τροποποιήθηκαν με λιποϊκό οξύ προκειμένου να εισαχθούν καρβοξυλικές ομάδες (*f*-MoS₂). Στην συνέχεια το *f*-MoS₂ χρησιμοποιήθηκε ως βάση για την *in situ* σύνθεση και ακινητοποίηση νανοσωματιδίων CdS (MoS₂/CdS). Συμπληρωματικές φασματοσκοπικές τεχνικές χρησιμοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμό του MoS₂/CdS, ενώ ηλεκτρονική μικροσκοπία διαπερατότητας μαζί με φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς ακτίνων – Χ επιβεβαίωσαν την επιτυχή παρασκευή του υβριδικού υλικού. Οι μετρήσεις εκπομπής φθορισμού μαζί με τις μετρήσεις φωτοηλεκτροχημείας αποκάλυψαν τις ηλεκτρονιακές αλληλεπιδράσεις των επιμέρους υλικών στο MoS₂/CdS, ενώ η μεταφορά ηλεκτρονίων από τα CdS στο MoS₂ οδήγησαν στην ενίσχυση του παραγόμενου φωτορεύματος σε σχέση με εκείνο του CdS.

4.1.2 Πειραματική διαδικασία

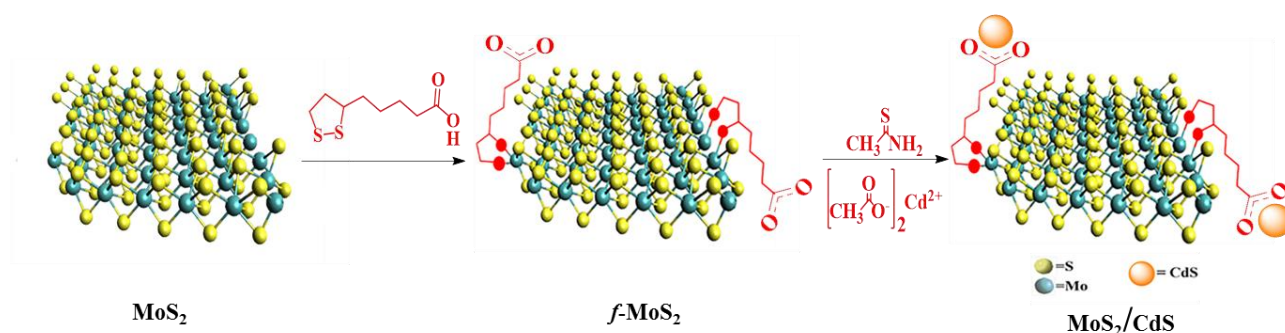
Παρασκευή του MoS₂. Για την παρασκευή των ημιαγώγιμων MoS₂ χλωροσουλφονικό οξύ (5 mL) προστέθηκε στο υλικό βάσης MoS₂ (200 mg) και το μείγμα κατεργάσθηκε σε λουτρό υπερήχων για 3 ώρες. Στη συνέχεια, το μείγμα προστέθηκε σε απεσταγμένο νερό στους 0 °C υπό ανάδευση και διηθήθηκε σε φίλτρο PTFE (μέγεθος πόρων 0.1 μm), ενώ ακολούθησαν εκπλύσεις με διχλωρομεθάνιο (10 mL) και μεθανόλη (10 mL). Το στερεό υλικό στο φίλτρο αναμείχθηκε με NMP (200 mL) πριν στεγνώσει εντελώς και κατεργάσθηκε με υπέρηχους με ακίδα για 1 ώρα. Έπειτα, το εναιώρημα έμεινε για 24 ώρες σε ηρεμία για τη συλλογή του υπερκείμενου διαλύματος. Τέλος το υπερκείμενο διάλυμα διηθήθηκε με φίλτρο PTFE (μέγεθος πόρων 0.1 μm) και το στερεό υπόλειμμα στο φίλτρο εκπλύθηκε με διχλωρομεθάνιο και ξηράθηκε για την απόκτηση των αποφλοιωμένων φύλλων MoS₂.

Παρασκευή του *f*-MoS₂. Αποφλοιωμένα φύλλα MoS₂ (15 mg) και λιποϊκό οξύ (15 mg) αναμείχθηκαν με DMF (7 mL) και το μείγμα θερμάνθηκε στους 70 °C υπό ανάδευση για τρεις ημέρες. Στη συνέχεια το μείγμα διηθήθηκε με φίλτρο PTFE (μέγεθος πόρων 0.2 μm) και εκπλύθηκε εκτενώς με διχλωρομεθάνιο για την απόκτηση του στερεού *f*-MoS₂.

Παρασκευή του MoS₂/CdS. Για την παρασκευή του MoS₂/CdS, *f*-MoS₂ (4 mg) αναμείχθηκε σε DMF (7 mL) και στη συνέχεια προστέθηκε οξικό κάδμιο (7 mg) υπό ανάδευση. Αφού το μείγμα έμεινε υπό ανάδευση για 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου προστέθηκε σε αυτό υδατικό διάλυμα θειακεταμιδίου (2 mg σε 500 μL) και το μείγμα θερμάνθηκε για 15 λεπτά στους 80 °C. Στη συνέχεια ακολούθησε διήθηση του μείγματος με φίλτρο PTFE (μέγεθος πόρων 0.2 μm) ενώ το στερεό υπόλειμμα εκπλύθηκε με διχλωρομεθάνιο.

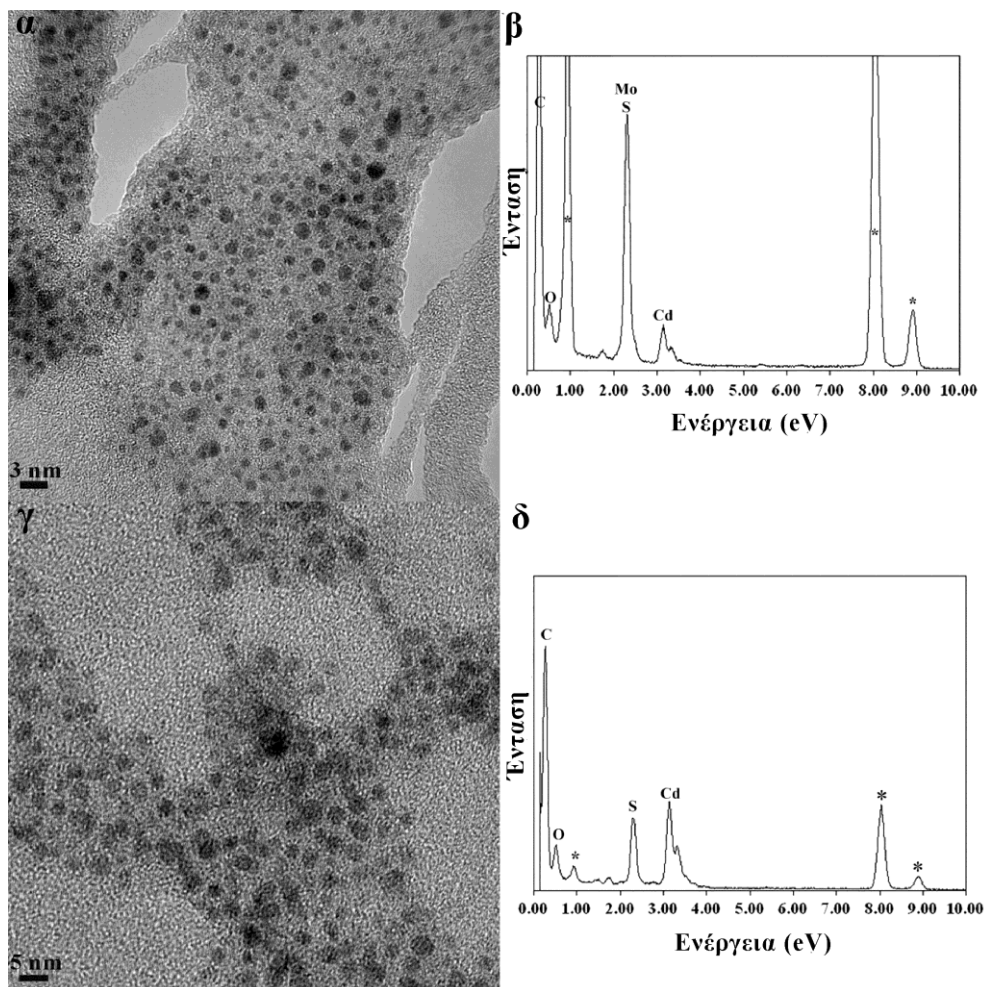
4.1.3 Αποτελέσματα και συζήτηση

Η παρασκευή των ημιαγωγικών νανοσωματιδίων CdS πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με το Σχήμα 25. Τα τροποποιημένα με καρβοξυλικές ομάδες φύλλα MoS₂ χρησιμοποιήθηκαν ως βάση για την ανάπτυξη και ακινητοποίηση των ημιαγωγικών νανοσωματιδίων CdS. Τα κατιόντα Cd²⁺ ακινητοποιήθηκαν στις καρβοξυλικές ομάδες, ενώ με την προσθήκη του θειακεταμιδίου που χρησιμοποιήθηκε ως πηγή θείου και την εφαρμογή μέτριας θερμοκρασίας επιτεύχθηκε η ανάπτυξη των νανοσωματιδίων.



Σχήμα 25. Σχηματική αναπαράσταση των τροποποιημένων φύλλων MoS₂ με λιποϊκό οξύ και της επακόλουθης παρασκευής του υβριδικού υλικού MoS₂/CdS.

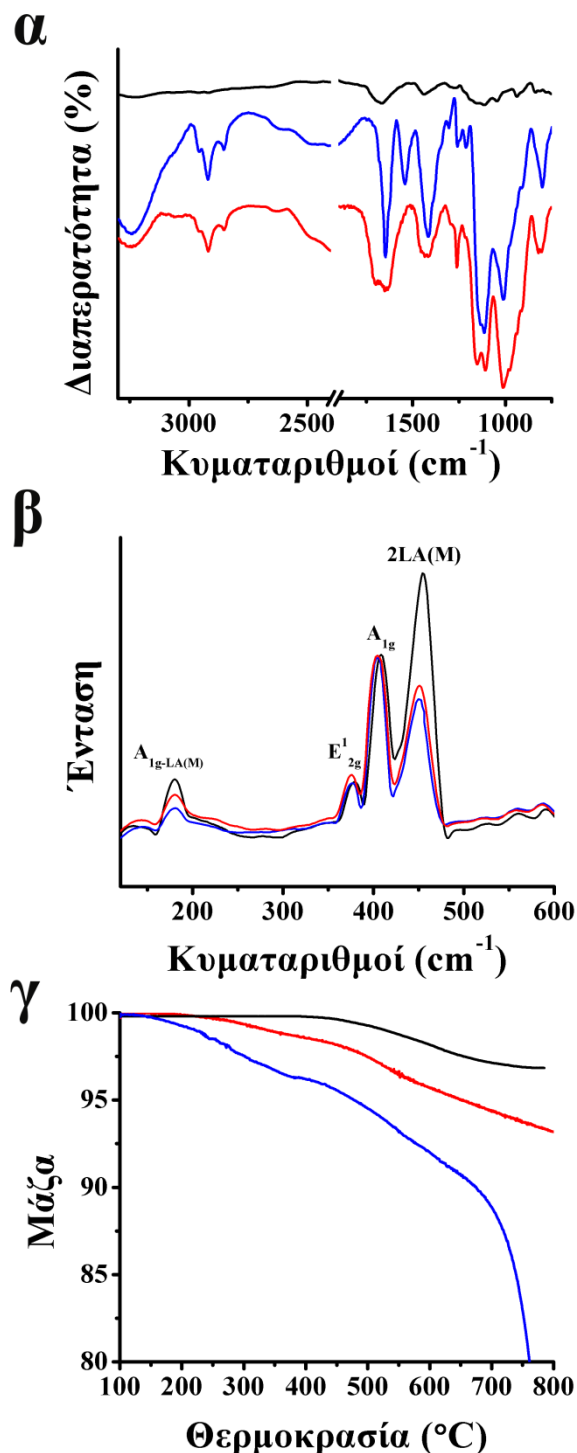
Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός του MoS₂/CdS πραγματοποιήθηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία TEM. Οι εικόνες TEM ανέδειξαν την ύπαρξη ομοιόμορφης διασποράς σφαιρικών νανοσωματιδίων CdS διαμέτρου 1-2 nm, ενώ φασματοσκοπία EDX επιβεβαίωσε την παρουσία Cd, S και Mo μαζί με C και O λόγω της παρουσίας του οργανικού υποκαταστάτη (Εικόνα 44α και β). Από την άλλη, οι Εικόνες γ και δ παρουσιάζουν νανοσωματίδια CdS με διάμετρο 2-5 nm που παρασκευάστηκαν απουσία του MoS₂, ενώ φασματοσκοπία EDX επιβεβαίωσε την ύπαρξη των στοιχείων Cd και S.



Εικόνα 44. (α, γ) Εικόνες TEM και (β, δ) φάσματα EDX για τα MoS_2/CdS και CdS , αντίστοιχα. Οι αστερίσκοι δηλώνουν την ύπαρξη του Cu εξαιτίας του δειγματοφορέα που χρησιμοποιήθηκε.

Φασματοσκοπία ATR-IR επιβεβαίωσε την τροποποίηση του MoS_2 με λιποϊκό οξύ και τον μετέπειτα σχηματισμό νανοσωματιδίων CdS (Εικόνα 45α). Συγκεκριμένα, στο φάσμα του $f\text{-MoS}_2$ είναι εμφανείς οι κορυφές στους 1720 cm^{-1} λόγω των δονήσεων τάσεως των καρβοξυλίων του οργανικού υποκαταστάτη, ενώ είναι επίσης εμφανείς οι κορυφές στους $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ λόγω των δονήσεων που οφείλονται στις ομάδες C-H. Επιπλέον, η φασματοσκοπία Raman έδωσε χρήσιμες πληροφορίες για τα υλικά $f\text{-MoS}_2$ και MoS_2/CdS , τα φάσματα των οποίων μαζί με εκείνου του MoS_2 παρουσιάζονται στην Εικόνα 45β. Στα φάσματα και των τριών υλικών, τα οποία καταγράφηκαν σε συνθήκες συντονισμού για το MoS_2 , παρατηρούνται οι τέσσερις χαρακτηριστικές κορυφές οι οποίες αντιστοιχούν στις δονήσεις $A_{1g}\text{-LA(M)}$, E_{2g}^1 , A_{1g} και 2LA(M) στους 177 , 378 , 405 και 450 cm^{-1} , αντίστοιχα, του MoS_2 . Επιπλέον, η μείωση της έντασης της κορυφής 2LA(M) στο φάσμα του $f\text{-MoS}_2$ σε σύγκριση με εκείνη του μη τροποποιημένου MoS_2 είναι ενδεικτική της επιτυχούς τροποποίησής του τελευταίου μιας και σχετίζεται με ατέλειες και κενές θέσεις θείου στο πλέγμα του

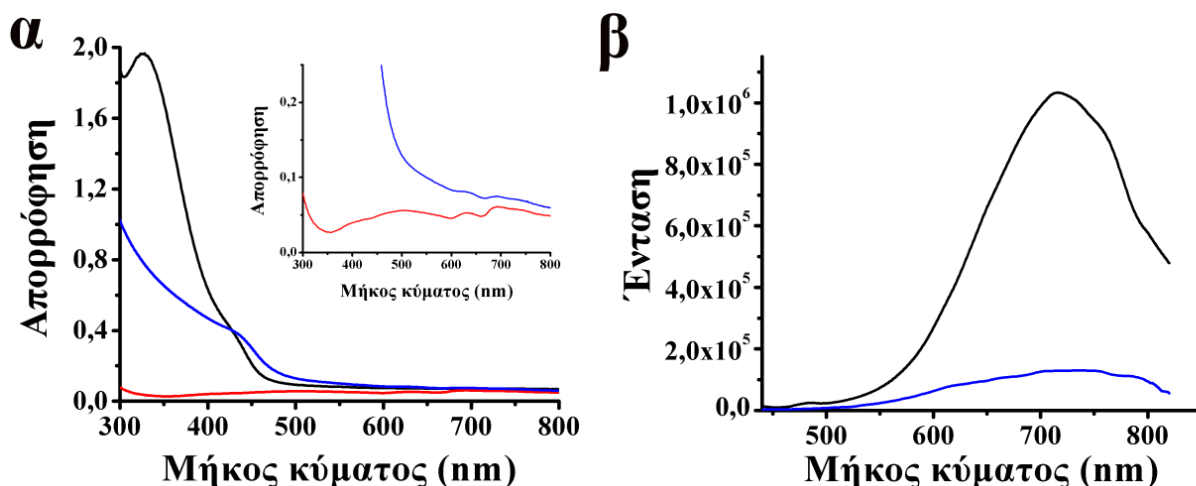
MoS₂.¹⁴⁷ Ακόμη, η απουσία των κορυφών που σχετίζονται με τις δονήσεις των φωνονίων (J₁, J₂ και J₃ στους 150, 225, και 325 cm⁻¹) και αντιστοιχούν στον μεταλλικό πολυτύπο του MoS₂ απουσιάζουν στα φάσματα και των τριών υλικών επιβεβαιώνοντας τον ημιαγώγιμο χαρακτήρα του MoS₂.



Εικόνα 45. Φάσματα (α) ATR-IR, (β) Raman, και (γ) θερμογραφήματα TGA για τα MoS₂ (μαύρο), f-MoS₂ (κόκκινο) και MoS₂/CdS (μπλε).

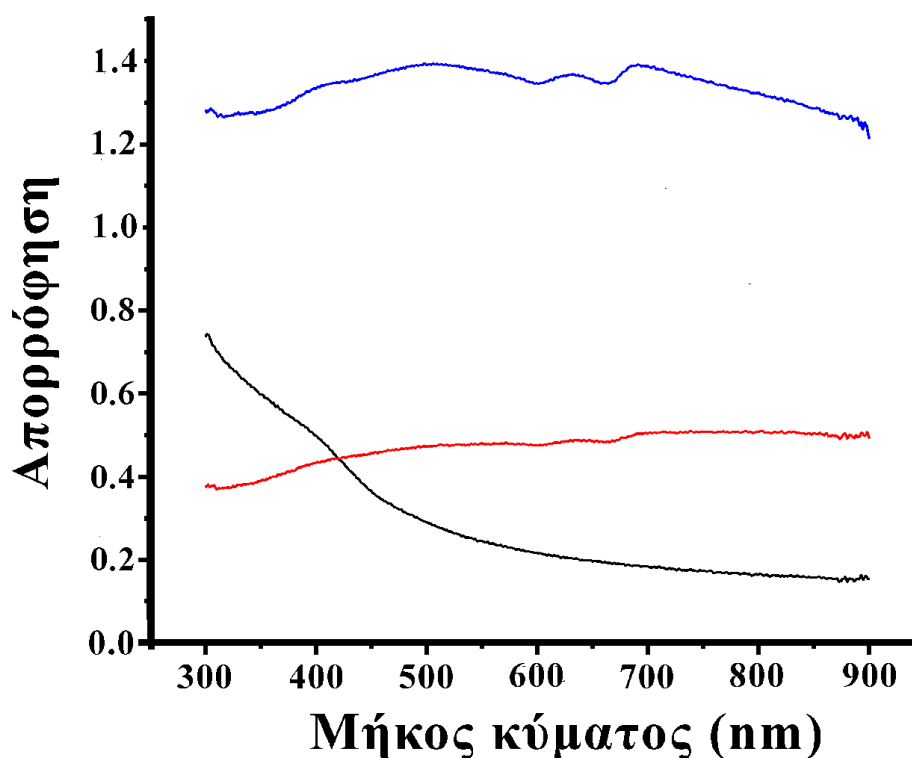
Θερμοβαρυντική ανάλυση χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό του των οργανικών ομάδων που εισήχθησαν στο MoS_2 (Εικόνα 45γ), ενώ οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Το MoS_2 φαίνεται να είναι θερμικά σταθερό μέχρι τους $800\text{ }^\circ\text{C}$, ενώ η απώλεια μάζας που παρουσιάζεται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες αποδίδεται στην αποσύνθεση του πλέγματος ξεκινώντας από τις ατέλειες. Σε αντίθεση, το γράφημα του $f\text{-MoS}_2$ παρουσιάζει 3 % απώλεια μάζας στο θερμοκρασιακό εύρος $250\text{-}550\text{ }^\circ\text{C}$ εξαιτίας της αποσύνθεσης των οργανικών ομάδων. Από την απώλεια μάζας που καταγράφηκε στις θερμοκρασίες $250\text{-}550\text{ }^\circ\text{C}$ μπορεί να υπολογιστεί η ποσότητα του οργανικού υποκαταστάτη στο MoS_2 ως 1 ανά 40 MoS_2 . Υποθέτοντας πως όλα τα $-\text{COOH}$ χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη και ακινητοποίηση των νανοσωματιδίων CdS υπολογίστηκε το ποσοστό των τελευταίων στο $f\text{-MoS}_2$ το οποίο βρέθηκε ότι είναι 1 ανά 40 μονάδες MoS_2 .

Φασματοσκοπία απορρόφησης χρησιμοποιήθηκε για να καταγράψει τις αλληλεπιδράσεις στο υβριδικό υλικό στη βασική κατάσταση. Στην Εικόνα 46α, στο φάσμα του MoS_2/CdS είναι εμφανής ώμος απορρόφησης με κέντρο στα 420 nm ο οποίος είναι ορατός και στο φάσμα των νανοσωματιδίων CdS . Επιπλέον, η ταινίες απορρόφησης στο φάσμα UV-Vis του MoS_2 λόγω των εξιτονίων στα 629 και 687 nm είναι εμφανείς και στο υβριδικό υλικό, ενώ οι κορυφές απορρόφησης των έμμεσων εξιτονίων του MoS_2 στα 400 και 500 nm καλύπτονται από τον ευρύ ώμο απορρόφησης των νανοσωματιδίων. Στη συνέχεια, καταγράφηκαν τα φάσματα εκπομπής φθορισμού προκειμένου να μελετηθούν οι ηλεκτρονιακές αλληλεπιδράσεις στο υβριδικό υλικό στη διεγερμένη κατάσταση (Εικόνα 46β). Κατόπιν διέγερσης στα 420 nm το φάσμα των CdS παρουσιάζει μέγιστη εκπομπή φθορισμού στα 720 nm , ενώ η εκπομπή των νανοσωματιδίων στο υβριδικό υλικό βρέθηκε μετατοπισμένη σε μεγαλύτερα μήκη κύματος και συγκεκριμένα στα 725 nm . Ταυτόχρονα η ένταση της εκπομπής φθορισμού στο υβριδικό υλικό μειώθηκε κατά 87% επιβεβαιώνοντας τις αλληλεπιδράσεις των επιμέρους υλικών στη διεγερμένη κατάσταση, δηλώνοντας την ύπαρξη ενός διαφορετικού μηχανισμού αποδιέγερσης στο MoS_2/CdS κατά τον οποίο υπάρχει μεταφορά ενέργειας ή/και φορτίου από τα νανοσωματίδια CdS στο MoS_2 .



Εικόνα 46. (α) Φάσματα απορρόφησης για τα CdS (μαύρο), $f\text{-MoS}_2$ (κόκκινο) και MoS_2/CdS (μπλε) σε DMF. Ένθετη εικόνα: μεγέθυνση της περιοχής απορρόφησης των φασμάτων $f\text{-MoS}_2$ (κόκκινο) και MoS_2/CdS (μπλε). (β) Φάσματα εκπομπής φθορισμού ($\lambda_{\text{exc}} = 420 \text{ nm}$) για τα CdS (μαύρο) και MoS_2/CdS (μπλε) σε DMF.

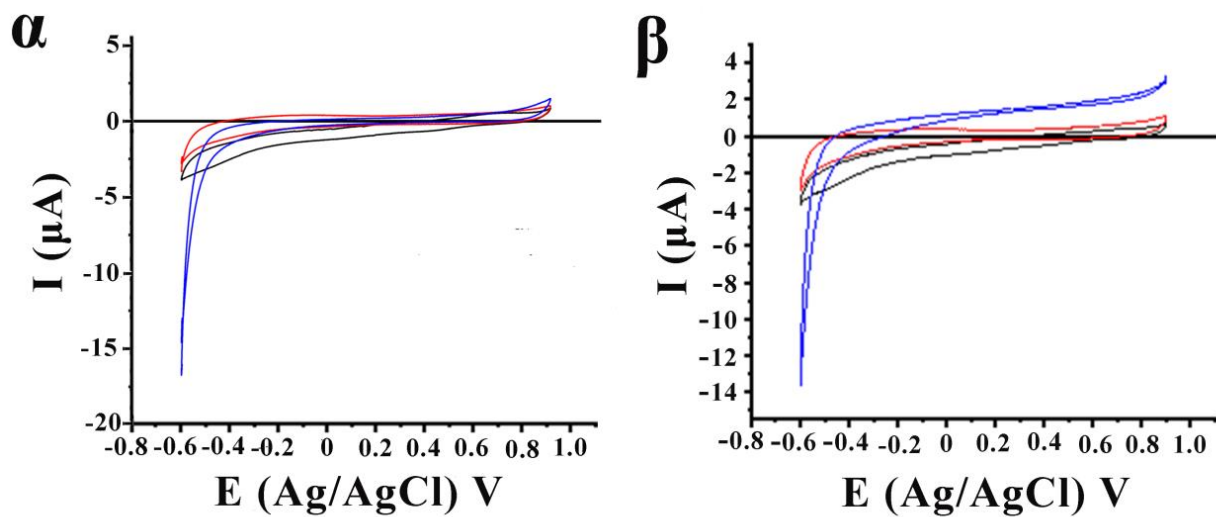
Επιπλέον, προκειμένου να αξιολογηθούν οι φωτοηλεκτροχημικές ιδιότητες του υβριδικού υλικού, κατασκευάστηκαν υμένια MoS_2/CdS με ψεκασμό σε ηλεκτρόδιο από φθοριούχο οξείδιο κασσίτερου (FTO), FTO/ MoS_2/CdS . Κατά τον ίδιο τρόπο παρασκευάστηκαν τα FTO/ MoS_2 και FTO/CdS ηλεκτρόδια χρησιμοποιώντας τα υλικά αναφοράς MoS_2 και CdS. Στην Εικόνα 47, παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης των τριών ηλεκτροδίων. Πιο συγκεκριμένα, τα φάσματα απορρόφησης των ηλεκτροδίων FTO/ MoS_2 και FTO/CdS παρουσιάζουν χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης στο ορατό φάσμα που οφείλονται στα MoS_2 και CdS αντίστοιχα, όμοιες με εκείνες που εμφανίζονται σε διάλυμα (Εικόνα 46α). Στο φάσμα απορρόφησης για το ηλεκτρόδιο FTO/ MoS_2/CdS εμφανίζονται κυρίως οι χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του MoS_2 στα 402, 504, 630 και 690 nm, ενώ η ταινία απορρόφησης των νανοσωματιδίων CdS καλύπτεται από εκείνη του MoS_2 , σε αντίθεση με τις μετρήσεις απορρόφησης που πραγματοποιήθηκαν σε διάλυμα. Ακόμη, σε όλα τα φάσματα UV-Vis των ηλεκτροδίων εμφανίζεται απορρόφηση που οφείλεται στο υπόβαθρο η οποία απουσιάζει από τα φάσματα απορρόφησης σε διάλυμα και αποδίδεται σε φαινόμενα σκέδασης λόγω της δομής των υμενίων.



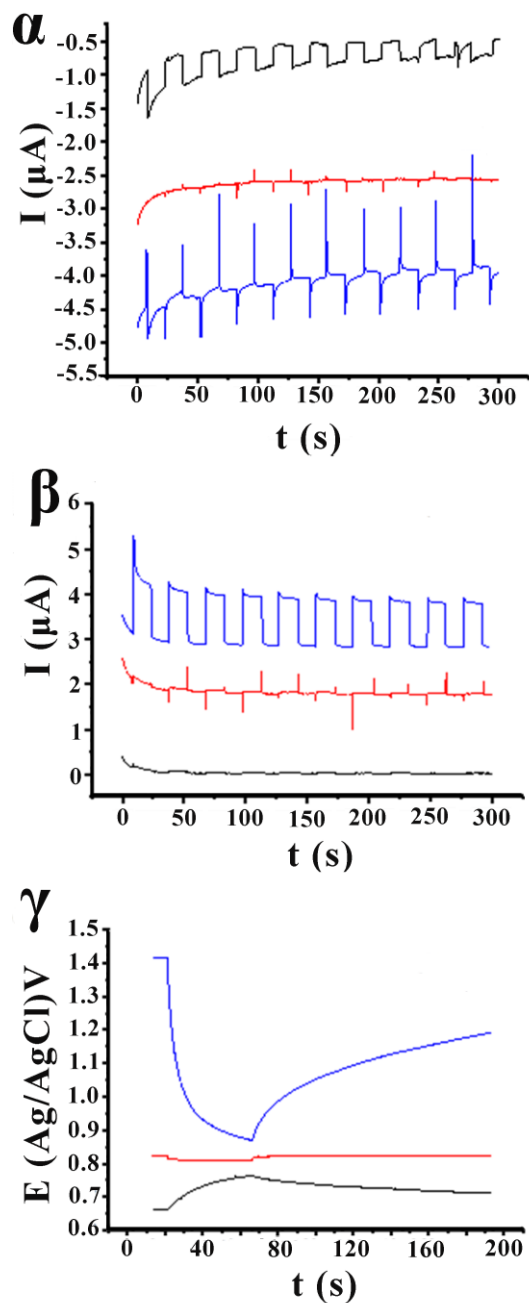
Εικόνα 47. Φάσματα απορρόφησης των ηλεκτροδίων FTO/CdS (μαύρο), FTO/f-MoS₂ (κόκκινο) και FTO/MoS₂/CdS (μπλε).

Στην Εικόνα 48α και β παρουσιάζονται μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας οι οποίες πραγματοποιήθηκαν απουσία φωτός και με φωτοβόληση αντίστοιχα. Οι φωτοηλεκτροχημικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε ακετονιτρίλιο με ηλεκτρολύτη 0,1 M NaClO₄ σε κελί τριών ηλεκτροδίων με Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, σύρμα πλατίνας ως αντισταθμιστικό ηλεκτρόδιο και ηλεκτρόδια εργασίας FTO/MoS₂/CdS, FTO/f-MoS₂ και FTO/CdS. Στις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν απουσίας φωτός, τα ηλεκτρόδια αναφοράς FTO/f-MoS₂ και FTO/CdS εμφανίζουν τυπική χωρητικότητα με το τελευταίο να παρουσιάζει μικρή αντίσταση. Το ηλεκτρόδιο FTO/MoS₂/CdS εμφανίζει παρόμοια συμπεριφορά για τιμές δυναμικού μεγαλύτερες από -0,3 V, ενώ η εμφάνιση καθοδικού ρεύματος, το οποίο δεν είναι εμφανές στις μετρήσεις CV των ηλεκτροδίων αναφοράς, δηλώνει την ύπαρξη νέων ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων στο υβριδικό υλικό οι οποίες οφείλονται στην αλληλεπίδραση των επιμέρους υλικών. Από την άλλη, οι μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας που πραγματοποιήθηκαν με ακτινοβολία φωτός για το FTO/CdS έδειξαν συμπεριφορά δότη ηλεκτρονίων τύπου-p,²⁴⁵ όπου οι διεγερμένες με φως σπές μετακινούνται στο ηλεκτρόδιο, ενώ τα φωτοδιεγερμένα ηλεκτρόνια μεταφέρονται στο διάλυμα. Αντίθετα, οι μετρήσεις CV για το FTO/f-MoS₂ έδειξαν πολύ

μικρές τιμές φωτορευμάτων, καθιστώντας το ουσιαστικά μη φωτοενεργό υλικό. Στην περίπτωση του υβριδικού υλικού, το FTO/MoS₂/CdS λειτούργησε ως φωτοάνοδος (Εικόνα 48β) δηλώνοντας την ύπαρξη ηλεκτρονιακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των επιμέρους υλικών και τον αποτελεσματικό διαχωρισμό φορτίου μεταξύ των MoS₂ και CdS. Το τελευταίο φανερώνει την ανάπτυξη φαινομένων μεταφοράς φορτίου στη διεγερμένη κατάσταση ανάμεσα στα CdS και τα φύλλα MoS₂. Η συμπεριφορά που παρατηρήθηκε για το MoS₂/CdS είναι παρόμοια με εκείνη που έχει αναφερθεί στις ηλιακές κυψελίδες- QDSSC²⁴⁶ όπου οι κβαντικές τελείες παίζουν τον ρόλο του ευαισθητοποιητή και αποτελούν τα ενεργά υλικά τα οποία δρουν σαν δότες, δίνοντας ηλεκτρόνια στα TiO₂ ή ZnO τα οποία δεν είναι φωτοενεργά στο ορατό φάσμα. Η παραπάνω συμπεριφορά των υλικών μελετήθηκε περαιτέρω και επιβεβαιώθηκε με τις μετρήσεις ποτενσιοστατικών παροδικών φωτορευμάτων στις τιμές δυναμικών -0,5 και 0,8 V (Εικόνα 49 α και β αντίστοιχα). Το FTO/MoS₂/CdS παρουσίασε γρήγορη, σταθερή και επαναλήψιμη απόκριση φωτορευμάτων για επαναλαμβανόμενους on/off κύκλους ακτινοβολήσης. Το FTO/CdS εμφάνισε καθοδικό φωτορεύμα βραχυκυκλώματος (-0,3 μΑ, 225 s) σε χαμηλά δυναμικά, ενώ το FTO/f-MoS₂ παρέμεινε φωτοηλεκτροχημικά ανενεργό (Εικόνα 49α). Για το ηλεκτρόδιο FTO/MoS₂/CdS ωστόσο παρατηρήθηκε μετάβαση της συμπεριφορά του από φωτοάνοδο (-0,2 μΑ, 15 s) σε φωτοκάθοδο (+0,1 μΑ, 285 s) σε χαμηλές τιμές δυναμικών με την πάροδο του χρόνου (Εικόνα 49α). Από την παραπάνω αλλαγή της συμπεριφοράς του υβριδικού υλικού συμπεραίνεται πως τα νανοσωματίδια CdS δρουν ως δότες ηλεκτρονίων ακόμα και σε χαμηλές τιμές δυναμικού. Από την άλλη, το ηλεκτρόδιο FTO/MoS₂/CdS έδειξε ανοδικές τιμές φωτορευμάτων (+1,0 μΑ, 225 s) κατόπιν διέγερσης σε υψηλές τιμές δυναμικού (Εικόνα 49β), ενώ τα επιμέρους υλικά FTO/CdS και FTO/f-MoS₂ εμφάνισαν ιδιαίτερα χαμηλές τιμές (< 0,1 μΑ). Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαίωσαν τις ισχυρές αλληλεπιδράσεις των CdS και MoS₂ στο υβριδικό υλικό και συγκεκριμένα τη μεταφορά ηλεκτρονίων από τα CdS στο MoS₂. Επιπλέον, παρατηρήθηκε διαχωρισμός φορτίου σε μηδενικό ρεύμα, όπως φαίνεται από την Εικόνα 49γ. Το FTO/CdS έδειξε φωτοδυναμικό +91 mV, το οποίο συμφωνεί με την φωτοκαθοδική συμπεριφορά και εκείνη του δότη ηλεκτρονίων, ενώ σε αντίθεση το FTO/f-MoS₂ εμφάνισε φωτοδυναμικό -16 mV το οποίο σχετίζεται με τη μικρή φωτοδραστικότητα και τη συμπεριφορά του υλικού σαν δέκτη ηλεκτρονίων. Τέλος, το FTO/MoS₂/CdS έδειξε υψηλή τιμή φωτοδυναμικού -540 mV η οποία σχετίζεται με τον διαχωρισμό φορτίου όπου οι οπές μεταφέρονται στο διάλυμα και τα ηλεκτρόνια στο MoS₂.



Εικόνα 48. Γραφήματα κυκλικής βολταμετρίας (α) απουσία φωτός και με (β) ακτινοβολία φωτός για τα FTO/CdS (μαύρο), FTO/f-MoS₂ (κόκκινο) και FTO/MoS₂/CdS (μπλε).



Εικόνα 49. (α, β) Φωτορεύματα στις τιμές δυναμικού -0,5 V και +0,8 V, αντίστοιχα, και (γ) φωτοδυναμικά σε μηδενικό ρεύμα, για τα FTO/CdS (μαύρο), FTO/f-MoS₂ (κόκκινο) και FTO/MoS₂/CdS (μπλε).

4.1.4 Συμπεράσματα

Σε αυτή την εργασία πραγματοποιήθηκε η τροποποίηση αποφλοιωμένων ημιαγωγικών φύλλων MoS₂ με λιποϊκό οξύ για την *in situ* σύνθεση και ακινητοποίηση νανοσωματιδίων CdS. Ακολούθως, το υβριδικό υλικό MoS₂/CdS χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή φωτοηλεκτροχημικών κελιών. Για τον χαρακτηρισμό του υβριδικού υλικού χρησιμοποιήθηκαν οι φασματοσκοπικές τεχνικές UV-Vis, Raman, εκπομπής φθορισμού, ενώ η ηλεκτρονική μικροσκοπία TEM συνοδευόμενη με την φασματοσκοπία

EDX επιβεβαίωσαν την ύπαρξη νανοσωματιδίων στο MoS₂. Η εκπομπή φθορισμού επιβεβαίωσε την ηλεκτρονιακή αλληλεπίδραση των επιμέρους υλικών στο MoS₂/CdS στη διεγερμένη κατάσταση. Επιπλέον, φωτοηλεκτροχημικές μετρήσεις των ηλεκτροδίων MoS₂/CdS έδειξαν τη μεταφορά ενέργειας/φορτίου από τα νανοσωματίδια στο MoS₂ στο MoS₂/CdS, τονίζοντας πόσο σημαντική είναι η ανάπτυξη συστημάτων δότη-δέκτη ηλεκτρονίων βασισμένα σε TMDs για τον έλεγχο διαδικασιών μεταφοράς ενέργειας στις οπτοηλεκτρονικές και στις εφαρμογές που σχετίζονται με τη συλλογή φωτός.

4.2 Υβριδικά υλικά νανοσωματιδίων πολυ(3-εξυλοθειοφαίνιου και κβαντικών τελειών τελλουριούχου καδμίου, τύπου πυρήνα/κελύφους: σύνθεση, χαρακτηρισμός και φωτοηλεκτροχημική μελέτη²⁴⁷

4.2.1 Εισαγωγή

Ανάμεσα στις ημιαγώγιμες κβαντικές τελείες που αποτελούνται από στοιχεία των ομάδων II-VI, οι κβαντικές τελείες (QDs) τελλουριούχου καδμίου (CdTe) με ενεργειακό χάσμα 1,5 eV έχουν μελετηθεί αρκετά ως δότες ηλεκτρονίων κυρίως λόγω των ποικίλων μεθόδων παρασκευής τους.^{248,249} Από την άλλη, τα π-συζυγιακά ημιαγώγιμα πολυμερή αποτελούν ιδανικά υλικά προκειμένου να χρησιμοποιηθούν σε συστήματα για τη διαχείριση διαδικασιών μεταφοράς φορτίου εξαιτίας του μεγάλου φάσματος απορρόφησής, εκπομπής φθορισμού τους αλλά και λόγω της απεντοπισμένης π-ηλεκτρονιακής μετάβασης που επιδεικνύουν από τη βασική στην πρώτη διεγερμένη κατάσταση. Τέτοιες μελέτες περιλαμβάνουν την ανάμιξη π-συζυγιακών πολυμερών με κβαντικές τελείες για τη δημιουργία ηλιακών κυψελίδων όπου τα πρώτα δρούσαν ως δότες ηλεκτρονίων, ενώ οι QDs ως δέκτες.^{250,251}

Το πολυ(3-εξυλοθειοφαίνιο) (P3HT) είναι ένα συζυγιακό πολυμερές το οποίο εξαιτίας των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων που επιδεικνύει μπορεί να βρει εφαρμογή σε οπτοηλεκτρονικές συσκευές. Το P3HT είναι επεξεργάσιμο σε μορφή διαλύματος, ενώ επιδεικνύει υψηλή κινητικότητα ηλεκτρονίων. Το regioregular P3HT (rrP3HT) κατά τη δημιουργία υμενίων μπορεί να αυτοοργανωθεί σε δισδιάστατες δομές π-στοίβαξης, οι οποίες εμφανίζουν βελτιωμένη κινητικότητα φορτίου,²⁵² ενισχυμένο φωτοπαραγόμενο φορτίο και ενισχυμένη απόδοση μετατροπής ενέργειας σε οργανικές φωτοβολταϊκές συσκευές.²⁵³ Επιπλέον, το rrP3HT επιτρέπει τη δημιουργία επίπεδων δομών, οι οποίες χαρακτηρίζονται από αποτελεσματική μεταφορά φορτίου και φάσμα απορρόφησης στις χαμηλές ενέργειες στο ορατό φάσμα.²⁵⁴

Εκτός από τις επίπεδες δομές του rrP3HT, τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί και μελετηθεί ημιαγώγιμα φωτοενεργά νανοσωματίδια με διάμετρο 120 nm τα οποία έχουν προκύψει από συσσωματώματα τα οποία δημιουργούνται κατά την ανάμειξη του rrP3HT σε κάποιο διαλύτη.²⁵⁵ Για παράδειγμα, η τεχνική της επανακαθίωσης για την παρασκευή νανοσωματιδίων rrP3HT (P3HT_{NPs}) περιλαμβάνει την ανάμειξη διαλύματος rrP3HT που βρίσκεται σε κάποιο επιλεκτικό διαλύτη (όπως τετραϋδροφουράνιο-THF), σε κάποιο μη επιλεκτικό διαλύτη ο οποίος βρίσκεται σε περίσσεια (π.χ. νερό). Οι δυο διαλύτες θα πρέπει να είναι αναμίξιμοι έτσι ώστε κατά την ανάμειξη²⁵⁶ του διαλύματος του πολυμερούς σε THF στο νερό, οι υδρόφοβες εξυλικές αλυσίδες να διπλωθούν για να αποφύγουν την επαφή με το τελευταίο σχηματίζοντας έτσι σφαιρικά νανοσωματίδια.²⁵⁷ Τα P3HT_{NPs} έχουν συγκεντρώσει ιδιαίτερο ερευνητικό ενδιαφέρον λόγω των φιλικών προς το περιβάλλον μεθόδων παρασκευής τους αλλά και της ιδιότητάς τους να συμπεριφέρονται ως δότες ηλεκτρονίων.²⁵⁵ Σε αυτό το πλαίσιο, P3HT_{NPs} έχουν συνδυαστεί με οργανικά ή ανόργανα νανοσωματίδια σχηματίζοντας καινοτόμα φωτοενεργά συστήματα δότη-δέκτη ηλεκτρονίων κατάλληλα για οπτοηλεκτρονικές συσκευές. Μελέτες περιλαμβάνουν την τροποποίηση P3HT_{NPs} με ινδένιο και C₆₀ (ICBA) σχηματίζοντας το υβριδικό υλικό P3HT_{NPs}/ICBA το οποίο χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή οργανικής φωτοβολταϊκής συσκευής.²⁵⁸ Στο ίδιο πλαίσιο, παράγωγο του φουλερενίου (phenyl-C₆₁-butyric acid methyl-PCBM) χρησιμοποιήθηκε ως δέκτης ηλεκτρονίων στο υβριδικό υλικό τύπου πυρήνα-κελύφους όπου η ένταση της εκπομπής των νανοσωματιδίων P3HT_{NPs} μειώθηκε φανερώνοντας την μεταφορά φορτίου στη διεγερμένη κατάσταση από τα νανοσωματίδια στο παράγωγο του φουλερενίου.²⁵⁹ Επιπλέον, εκτός από την τεχνική της καθίζησης νανοσωματίδια P3HT_{NPs}/PCBM έχουν παρασκευαστεί με την τεχνική του μικρογαλακτώματος η οποία οδήγησε στην αύξηση των κρυσταλλικών περιοχών στο P3HT.²⁵³ Ακόμη, ο συνδυασμός των P3HT_{NPs} με νανοσωματίδια χρυσού οδήγησε στη δημιουργία φωτοδραστικών νανοδομών για την αποδόμηση του κυανού του μεθυλενίου πετυχαίνοντας απόδοση 91%.²⁶⁰

Στόχος της εργασίας που παρουσιάζεται σε αυτό το υποκεφάλαιο είναι (1) η παρασκευή υλικού έχοντας ως κέλυφος CdTe_{QDs} και πυρήνα P3HT_{NPs} (CdTe_{QDs}/P3HT_{NPs}), (2) η αναγνώριση των ηλεκτρονικών αλληλεπιδράσεων των επιμέρους συστατικών κατόπιν φωτοδιέγερσης και (3) η αξιολόγηση του παραγόμενου φωτορεύματος στα οργανικό-ανόργανο υλικό. Επιπλέον, μελετήθηκαν οι ιδιότητες των P3HT_{NPs} ως δέκτες ηλεκτρονίων στο CdTe_{QDs}/P3HT_{NPs}. Οι μετρήσεις εκπομπής φθορισμού καθώς και

ηλεκτροχημικές και φωτοηλεκτροχημικές μετρήσεις αποκάλυψαν ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των επιμέρους υλικών στο υλικό πυρήνα/κελύφους κατόπιν διέγερσης με ορατό φως, όπου η μεταφορά ηλεκτρονίων από τις CdTe_{QDs} στα P3HT_{NPs} στο CdTe_{QDs}/P3HT_{NPs} ενίσχυσε το φωροπαραγόμενο ρεύμα σε σύγκριση με εκείνο των CdTe_{QDs}.

4.2.2 Πειραματικές διαδικασίες

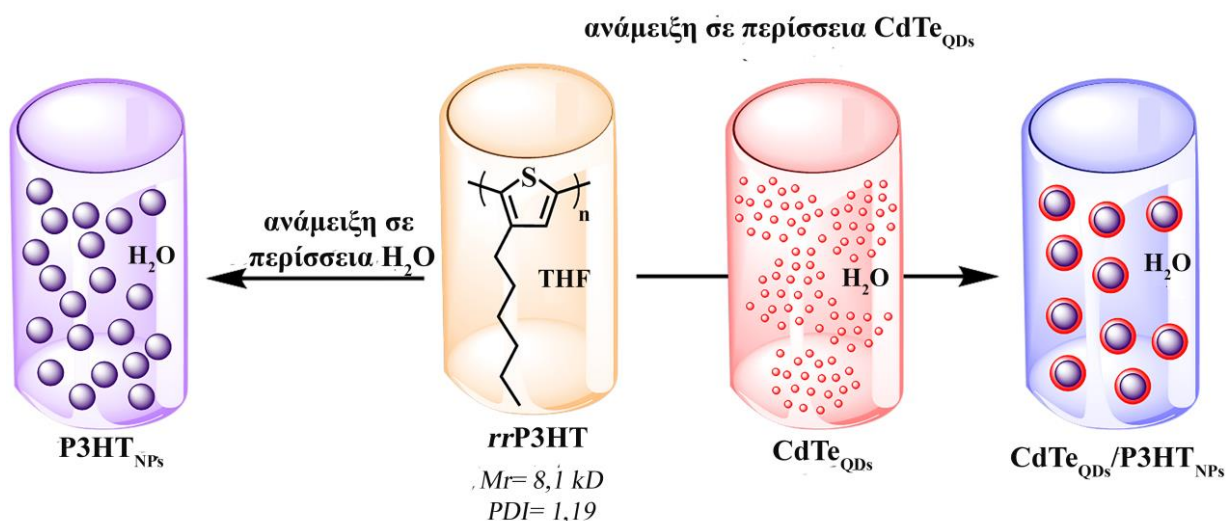
Παρασκευή των CdTe_{QDs}. Η παρασκευή των CdTe_{QDs} πραγματοποιήθηκε σε υγρή φάση ακολουθώντας μια διαδικασία δυο βημάτων. Αρχικά, αναμείχθηκε Te (26 mg, 0.204 mmol) και NaBH₄ (100 mg, 2.64 mmol) σε απεσταγμένο νερό (5 mL) για το σχηματισμό του NaHTe το οποίο κατεργάσθηκε σε λουτρό υπερήχων για 30 λεπτά. Αφού το χρώμα το διαλύματος έγινε ροζ, ακολούθησε απαέρωση με άζωτο για 20 λεπτά. Στη συνέχεια Cd(ClO₄)₂ (650 mg, 2.087 mmol) αναμείχθηκε με νερό (125 mL) και έπειτα προστέθηκε 2-μερκαπτοπροπιονικό οξύ (0.37 mL, 4 mmol), ενώ το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε στο ~12 με την προσθήκη υδατικού διαλύματος 1M NaOH στάγδην. Ακολούθησε απαέρωση με άζωτο για 20 λεπτά και στη συνέχεια το NaHTe προστέθηκε στο διάλυμα με σύριγγα υπό ανάδευση και ατμόσφαιρα αζώτου. Το διάλυμα αναδεύτηκε για 15 λεπτά σε συνθήκες reflux υπό αδρανή ατμόσφαιρα ενώ παρέμεινε σε συνθήκες reflux στον αέρα για τις απόμενες 24 ώρες.

Παρασκευή του CdTe_{QDs}/P3HT_{NPs}. Αρχικά, rP3HT (1 mL) αναμείχθηκε σε THF (1 mL) και έμεινε υπό ανάδευση για 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια το διάλυμα προστέθηκε στο υδατικό διάλυμα των CdTe_{QDs} (10 mL) υπό ανάδευση. Το διάλυμα έμεινε υπό ανάδευση για 30 λεπτά σε θερμοκρασία δωματίου και στη συνέχεια θερμάνθηκε στους 50 °C για την απομάκρυνση του THF και την απόκτηση του CdTe_{QDs}/P3HT_{NPs}.

4.2.3 Αποτελέσματα και συζήτηση

Η παρασκευή του υλικού CdTe_{QDs}/P3HT_{NPs} πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της *in situ* επανακαθίζησης.²⁵⁶ Πιο συγκεκριμένα, αυτή η διαδικασία περιλαμβάνει τρία βήματα όπως περιγράφονται στο Σχήμα 26: (1) αρχικά, το P3HT διαλύθηκε σε κάποιο διαλύτη ο οποίος επιτρέπει την καλή διασπορά του πολυμερούς (THF), (2) ενώ στη συνέχεια ακολούθησε η ανάμειξη του διαλύματος του P3HT στο υδατικό διάλυμα των CdTe_{QDs}, όπου ο διαλύτης των CdTe_{QDs} (νερό) είναι αναμίξιμος με εκείνων του P3HT (THF) αλλά δεν επιτρέπει την καλή διασπορά του πολυμερούς σε αυτόν και τέλος (3) το THF

απομακρύνθηκε για να παραμείνουν τα υδατοδιαλυτά νανοσωματίδια $\text{CdTe}_{\text{QDs}}/\text{P3HT}_{\text{NPs}}$.

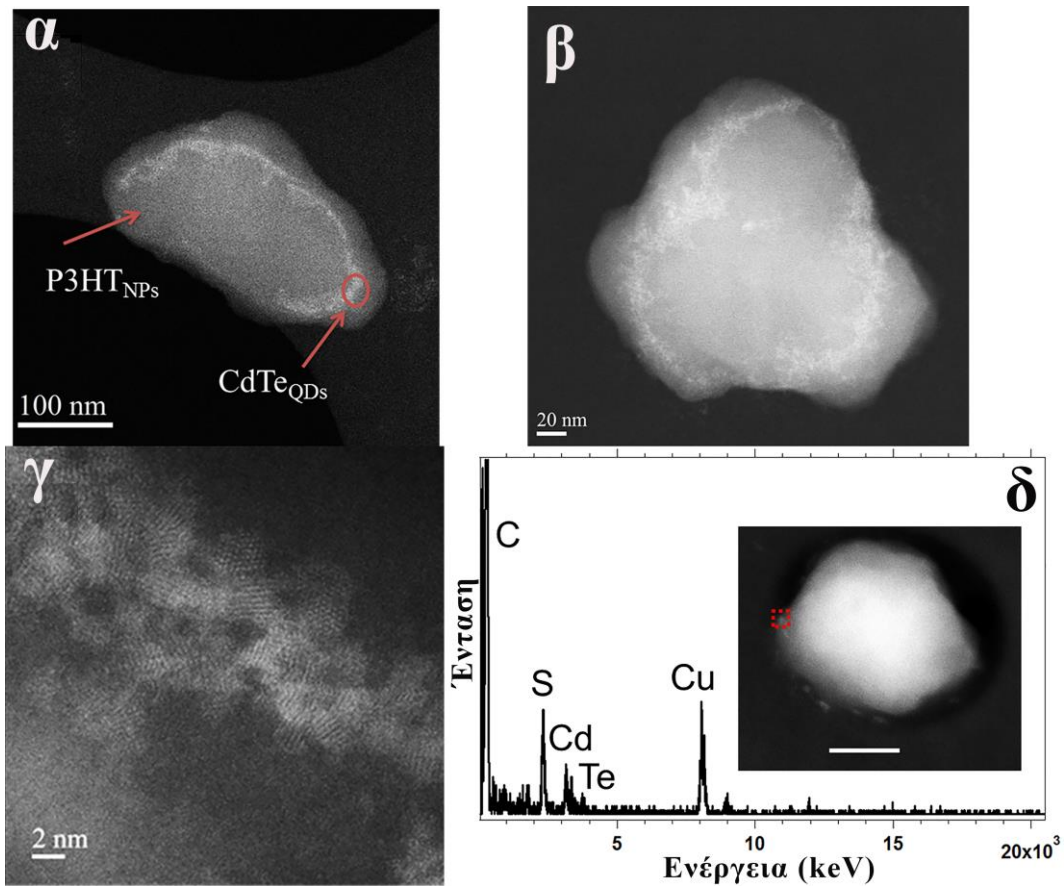


Σχήμα 26. Σχηματική αναπαράσταση του $\text{CdTe}_{\text{QDs}}/\text{P3HT}_{\text{NPs}}$ με τη μέθοδο της επανακαθίωσης.

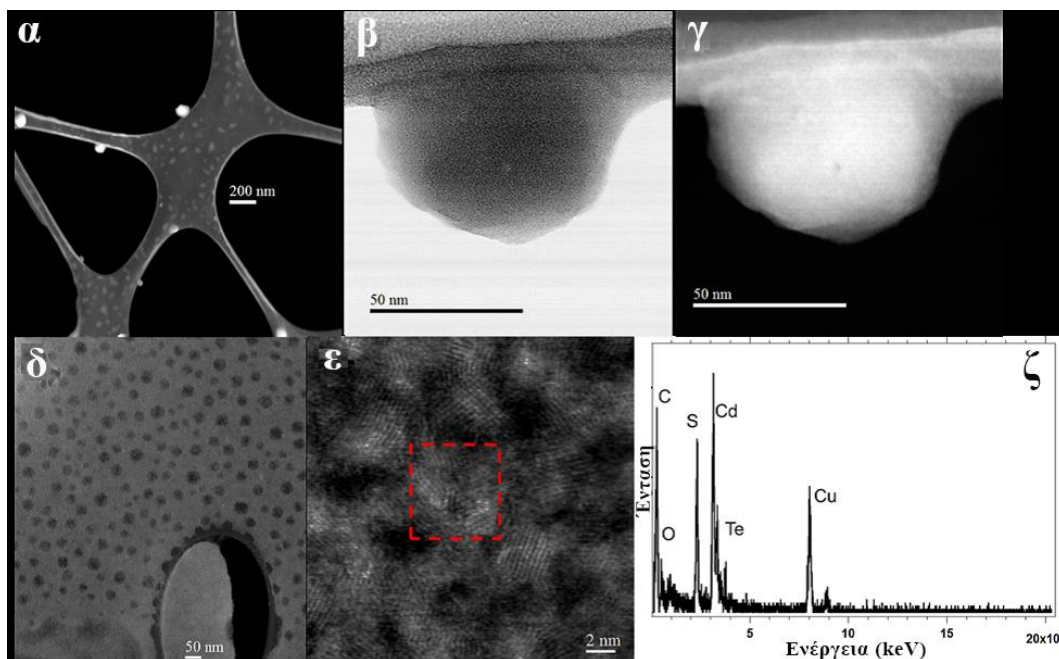
Στο δεύτερο βήμα, κατά την ανάμειξη του πολυμερούς στο υδατικό διάλυμα των CdTe_{QDs} , η τάση του rrP3HT να αποφύγει την επαφή με το νερό προκαλεί το δίπλωμα των πολυμερικών αλυσίδων και το σχηματισμό σφαιρικών νανοσωματιδίων πριν έρθουν σε επαφή με αυτό. Με αυτό τον τρόπο, οι CdTe_{QDs} σχηματίζουν κέλυφος γύρω από τα P3HT_{NPs} για τη δημιουργία υλικού πυρήνα/κελύφους $\text{CdTe}_{\text{QDs}}/\text{P3HT}_{\text{NPs}}$. Σε αυτό το σημείο πρέπει να τονιστεί πως το P3HT και οι CdTe_{QDs} βρίσκονται σε διαφορετικές φάσεις και η μεταξύ τους αλληλεπίδραση επιτρέπεται μόνο αφού σχηματιστούν τα νανοσωματίδια P3HT κατά την ανάμειξή τους στο υδατικό διάλυμα των CdTe_{QDs} . Για τον παραπάνω λόγο δεν ευνοείται η ενθυλάκωση των CdTe_{QDs} στα P3HT_{NPs} . Το τελευταίο θα μπορούσε να συμβεί στην περίπτωση όπου τα P3HT και οι CdTe_{QDs} βρισκότουσαν σε κοινό διαλύτη, όπως για παράδειγμα στην περίπτωση των π-συζυγιακών μοριακών συστημάτων τα οποία έχουν αναπτυχθεί μεταξύ του φουλερενίου και της πορφυρίνης.^{261,262}

Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός των νανοδομών $\text{CdTe}_{\text{QDs}}/\text{P3HT}_{\text{NPs}}$ πραγματοποιήθηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης. Στην Εικόνα 50, τα $\text{CdTe}_{\text{QDs}}/\text{P3HT}_{\text{NPs}}$ εμφανίζουν δομές που θυμίζουν σχήμα φασολιού με διάμετρο 150-250 nm. Επιπλέον, στην Εικόνα 51 είναι εμφανείς οι CdTe_{QDs} με διάμετρο 2-7 nm γύρω από τα P3HT_{NPs} . Τα P3HT_{NPs} και τα συσσωματώματα των CdTe_{QDs} εμφανίζουν διαμέτρους 80-90 και 10-30 nm αντίστοιχα (Εικόνα 50), μικρότερες από εκείνες του $\text{CdTe}_{\text{QDs}}/\text{P3HT}_{\text{NPs}}$. Επιπρόσθετα, δεν παρατηρήθηκε διαφοροποίηση στη δομή, μορφολογία και σύσταση

των CdTe_{QDs} στο $\text{CdTe}_{\text{QDs}}/\text{P3HT}_{\text{NPs}}$ (Εικόνα 50) σε σύγκριση με των ελεύθερων CdTe_{QDs} (Εικόνα 51δ και ζ).

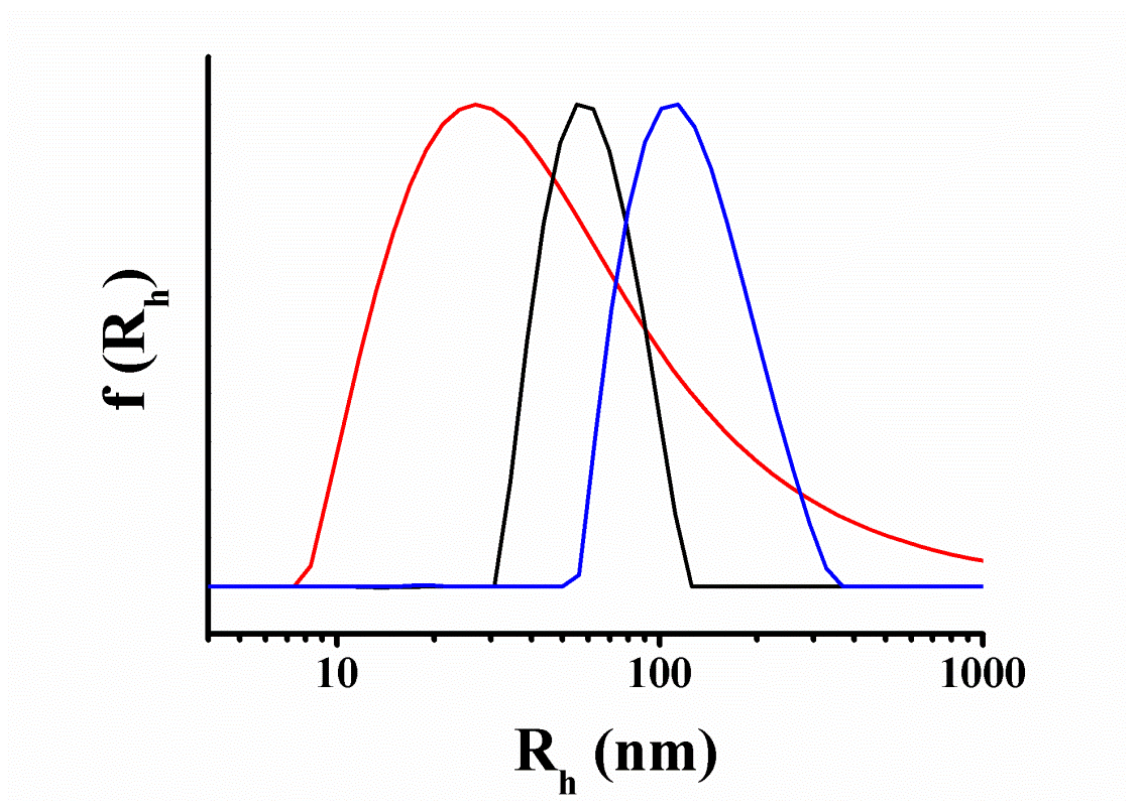


Εικόνα 50. (α, β) Εικόνες ευρυγώνιου δακτυλιοειδούς ανιχνευτή σκοτεινού πεδίου (HAADF)-TEM διαφορετικών νανοδομών για το $\text{CdTe}_{\text{QDs}}/\text{P3HT}_{\text{NPs}}$ χαμηλής και υψηλής μεγέθυνσης, αντίστοιχα. (γ) HAADF-STEM μικρογραφία υψηλής ανάλυσης των CdTe_{QDs} στην επιφάνεια των P3HT_{NPs} . (δ) Φάσμα EDX για το $\text{CdTe}_{\text{QDs}}/\text{P3HT}_{\text{NPs}}$. Κλίμακα 50 nm.



Εικόνα 51. Εικόνες HADDF-STEM (α) υψηλής και (γ) χαμηλής μεγέθυνσης των P3HT_{NPs}. (β) Εικόνες μικροσκοπίας φωτεινού πεδίου (BF)-STEM των P3HT_{NPs} που παρουσιάζονται στην εικόνα (γ). (δ) Σαρωτική ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης φωτεινού πεδίου (BF-STEM) για τις CdTe_{QDs}. (ε) Εικόνες υψηλής ανάλυσης HADDF-STEM για τις CdTe_{QDs}. (ζ) Φάσμα EDX το οποίο καταγράφηκε με ακτίνα σάρωσης 20 δευτερολέπτων στην περιοχή του κόκκινου τετραγώνου της εικόνας (ε).

Προκειμένου να συλλεγούν πληροφορίες για την κατανομή του μεγέθους του CdTe_{QDs}/P3HT_{NPs} αλλά και των επιμέρους υλικών που το αποτελούν, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις δυναμικής σκέδασης φωτός. Η μέση τιμή της υδροδυναμικής ακτίνας (R_h) για τα CdTe_{QDs} και P3HT_{NPs} υπολογίστηκε σε 17 και 53 nm αντίστοιχα, ενώ η R_h για το CdTe_{QDs}/P3HT_{NPs} βρέθηκε ότι είναι 110 nm (Εικόνα 52), τιμή η οποία συμφωνεί με την τιμή της διαμέτρου από τη μικροσκοπία TEM (200 nm). Στην περίπτωση των P3HT_{NPs} παρατηρήθηκε αύξηση της υδροδυναμικής ακτίνας σε σύγκριση με την τιμή της ακτίνας που παρατηρήθηκε από το TEM, το οποίο αποδίδεται στη διόγκωση των αλυσίδων του πολυμερούς στην υγρή φάση εξαιτίας των παγιδευμένων μορίων νερού. Σε αντίθεση, κάτι τέτοιο δεν παρατηρήθηκε στην περίπτωση του CdTe_{QDs}/P3HT_{NPs} λόγω του κελύφους των CdTe_{QDs} που έχει σχηματιστεί γύρω από τα P3HT_{NPs} το οποίο εμποδίζει τη διόγκωση των τελευταίων.



Εικόνα 52. Ανάλυση CONTIN της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης των μετρήσεων DLS για τα P3HT_{NPs} (μαύρο), CdTe_{QDs} (κόκκινο) και CdTe_{QDs}/P3HT_{NPs} (μπλε).

Από την άλλη, η τιμή της υδροδυναμικής ακτίνας των CdTe_{QDs} υπολογίστηκε ότι είναι 34 nm, η οποία συμφωνεί με την τιμή της ακτίνας των συσσωματωμάτων CdTe_{QDs} που βρέθηκε από το TEM, εξαιτίας πιθανόν τοπικών φαινομένων συσσωμάτωσης που αναπτύχθηκαν λόγω της έλξης των εσωτερικών διμεταλλικών πυρήνων στις CdTe_{QDs} εξαιτίας του μικρού μεγέθους του σταθεροποιητή (2-μερκαπτοπροπιονικό οξύ). Συνοψίζοντας, τα P3HT_{NPs} δημιουργούν μεγαλύτερα σωματίδια κατά τον σχηματισμό του υλικού πυρήνα-κελύφους, εξαιτίας των αλληλεπιδράσεων των CdTe_{QDs} με τα υδρόφοβα P3HT_{NPs}. Στις εικόνες TEM για το CdTe_{QDs}/P3HT_{NPs} παρατηρείται κέλυφος CdTe_{QDs} γύρω από τα P3HT_{NPs} με διάμετρο 6-30 nm (Εικόνα 50γ). Η τελευταία παρατήρηση βοηθά στην αποσαφήνιση της διαφοράς μεγέθους των P3HT_{NPs} (~85 nm) και του CdTe_{QDs}/P3HT_{NPs} (~200 nm) στη στερεά κατάσταση, παρατήρηση η οποία συμφωνεί με τα αποτελέσματα των μετρήσεων DLS όπου η ύπαρξη παγιδευμένων μορίων νερού στο πολυμερές και στις CdTe_{QDs} οδηγεί στην διόγκωση του CdTe_{QDs}/P3HT_{NPs} ($R_h \sim 110$ nm) σε σχέση με εκείνη που υπολογίστηκε για τα P3HT_{NPs} ($R_h \sim 50$ nm). Οι πληροφορίες για το μέγεθος της ακτίνας από τις διαφορετικές τεχνικές επιβεβαιώνουν την επιτυχή παρασκευή του CdTe_{QDs}/P3HT_{NPs}, με τον πυρήνα να αποτελείται από P3HT_{NPs} διαμέτρου 100 nm και το κέλυφος από τις CdTe_{QDs} πάχους

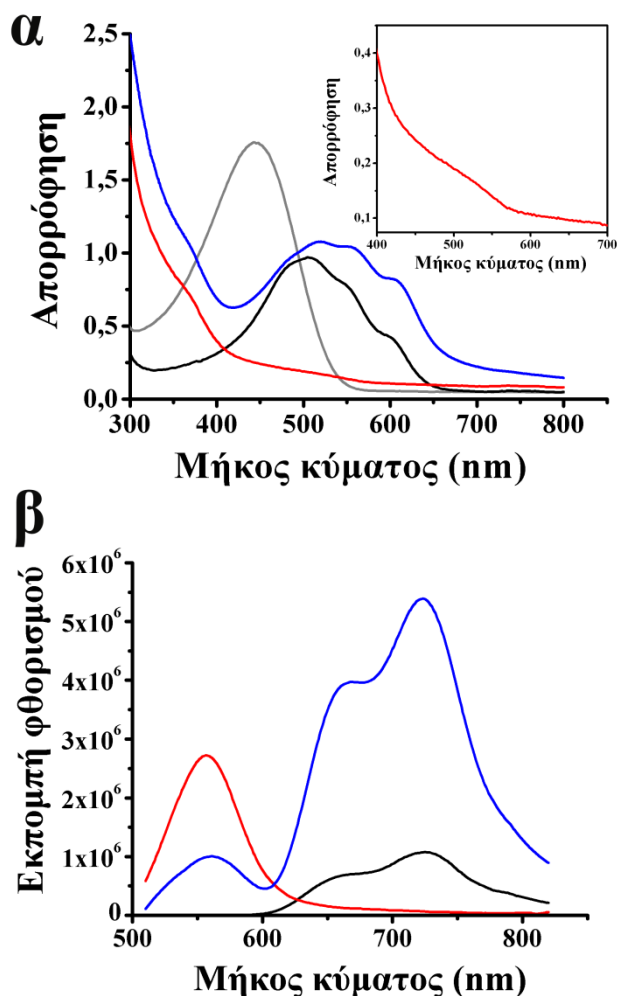
μερικών νανομέτρων. Οι τιμές της υδροδυναμικής ακτίνας αλλά και των διαμέτρων που παρατηρήθηκαν από το TEM για όλα τα υλικά συγκεντρώνονται στον Πίνακα 5.

Πίνακας 5. Τιμές R_h όπως υπολογίστηκαν από τις μετρήσεις DLS και διάμετροι όπως παρατηρήθηκαν από την μικροσκοπία TEM για όλα τα υλικά.

Υλικό	R_h /Διάμετρος (nm)	Διάμετρος από TEM (nm)
P3HT _{NPs}	53/106	80-90
CdTe _{QDs}	17/34	10-30 ^a (2-7)
CdTe _{QDs} /P3HT _{NPs}	110/220	150-250

^aΗ τιμή αντιστοιχεί στη διάμετρο των συσσωματωμάτων των CdTe_{QDs} ενώ η τιμή σε παρένθεση αντιστοιχεί στην τιμή της διαμέτρου των μεμονωμένων κβαντικών τελειών.

Τα φάσματα απορρόφησης όλων των υλικών παρουσιάζονται στην Εικόνα 53α, τα οποία επιβεβαιώνουν της επιτυχή παρασκευή του CdTe_{QDs}/P3HT_{NPs}. Το rrP3HT (σε THF) εμφανίζει έναν ευρύ ώμο απορρόφησης και άμορφη π-π* μετάπτωση στα 445 nm λόγω του σκελετού του συζυγιακού πολυμερούς, η οποία μετά τον σχηματισμό των P3HT_{NPs} μετατοπίζεται στα 505 nm.²⁵³ Στο φάσμα απορρόφησης των P3HT_{NPs} είναι εμφανείς οι κορυφές ταλάντωσης A_{0-2} , A_{0-1} , και A_{0-0} στα 505, 550 και 600 nm αντίστοιχα, οι οποίες σχετίζονται με τα κρυσταλλικά συσσωματώματα του P3HT στα P3HT_{NPs} και δηλώνουν την επιτυχημένη παρασκευή των P3HT_{NPs}. Σε αντίθεση, ο ώμος απορρόφησης στις υψηλές ενέργειες σχετίζεται με τις περιοχές όπου δεν σχηματίζονται συσσωματώματα, όπως είναι για παράδειγμα οι άμορφες περιοχές των P3HT_{NPs}.²⁵³ Από την άλλη, ο τυπικός ώμος απορρόφησης των CdTe_{QDs} εμφανίζεται στα 520 nm, ενώ η απορρόφηση των P3HT_{NPs} στο CdTe_{QDs}/P3HT_{NPs} έχει μετακινηθεί κατά 10 nm σε μεγαλύτερα μήκη κύματος. Η τελευταία παρατήρηση δηλώνει την ηλεκτρονική αλληλεπίδραση μεταξύ των CdTe_{QDs} και των P3HT_{NPs} στην διεπιφάνεια πυρήνα-κελύφους. Επιπλέον, η αύξηση της έντασης απορρόφησης της κορυφής ταλάντωσης A_{0-0} σε σχέση με εκείνη της A_{0-1} αποδίδεται στην αλληλεπίδραση των CdTe_{QDs} με τις άμορφες περιοχές των P3HT_{NPs} (πρέπει να σημειωθεί πως η μετάπτωση A_{0-0} δεν είναι επιτρεπτή, αλλά στην προκειμένη περίπτωση επιτρέπεται εξαιτίας των άμορφων περιοχών και της αλληλεπίδρασης των επιμέρους υλικών).²⁶³



Εικόνα 53. (α) Φάσματα απορρόφησης για τα rrP3HT (γκρι), σε THF, και P3HT_{NPs} (μαύρο), CdTe_{QDs} (κόκκινο), και CdTe_{QDs}/P3HT_{NPs} (μπλε), σε H₂O. Ένθετη εικόνα: μεγέθυνση του φάσματος απορρόφησης των CdTe_{QDs}. **(β)** Φάσματα εκπομπής φθορισμού για τα P3HT_{NPs} (μαύρο), CdTe_{QDs} (κόκκινο), και CdTe_{QDs}/P3HT_{NPs} (μπλε) σε H₂O, με $\lambda_{exc} = 490$ nm.

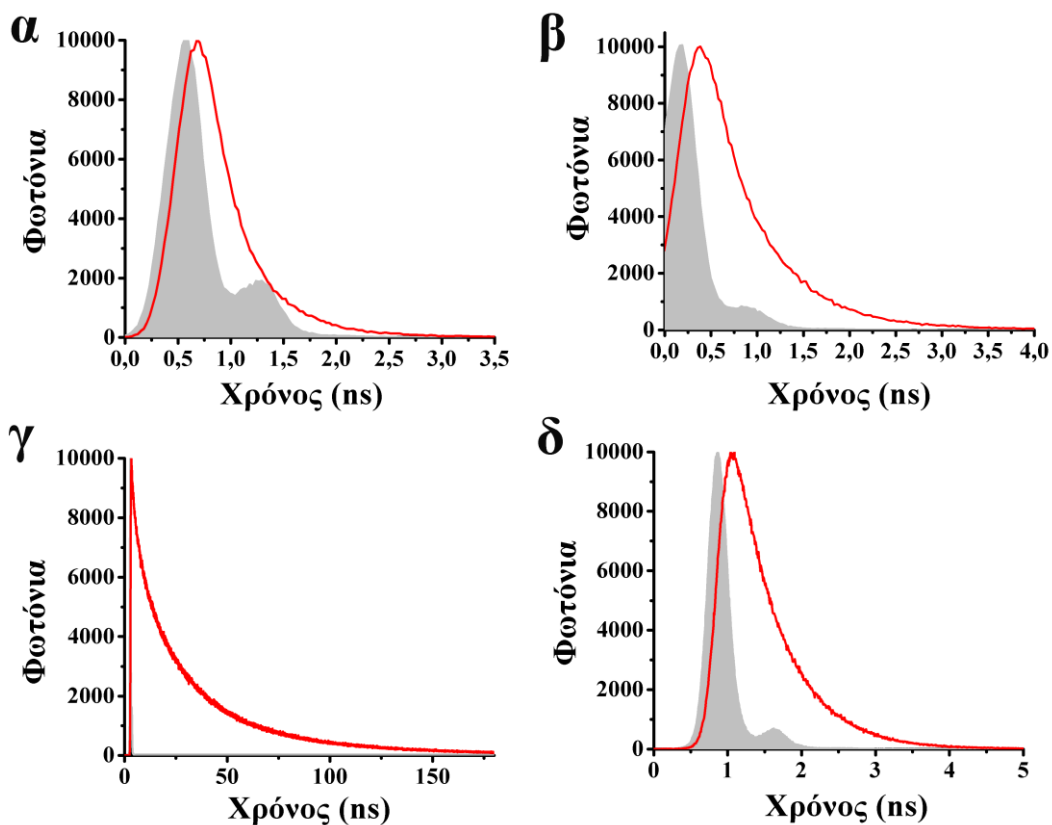
Στη συνέχεια, προκειμένου να μελετηθούν οι αλληλεπιδράσεις στο CdTe_{QDs}/P3HT_{NPs} στη διεγερμένη κατάσταση καταγράφηκαν τα φάσματα εκπομπής φθορισμού για όλα τα υλικά και παρουσιάζονται στην Εικόνα 53β. Το φάσμα εκπομπής φθορισμού για τις CdTe_{QDs} κατόπιν διέγερσης με ακτινοβολία με μήκος κύματος 490 nm εμφανίζει μέγιστη εκπομπή στα 555 nm. Από την άλλη, το φάσμα εκπομπής φθορισμού για τα P3HT_{NPs} κατόπιν διέγερσης με ακτινοβολία με μήκος κύματος 490 nm, εμφανίζει έναν ευρύ ώμο εκπομπής στα 640-750 nm με κορυφές στα 660 και 720 nm οι οποίες σχετίζονται με τις εκπομπές 0-0 και 0-1 των P3HT_{NPs}.^{264,265} Στο CdTe_{QDs}/P3HT_{NPs}, η ένταση της εκπομπής φθορισμού των CdTe_{QDs} έχει μειωθεί κατά 65%, ενώ παρατηρείται ταυτόχρονα αύξηση της εκπομπής των P3HT_{NPs} (για τις ίδιες συγκεντρώσεις των υλικών). Η μείωση της έντασης εκπομπής φθορισμού των CdTe_{QDs} στο CdTe_{QDs}/P3HT_{NPs} δηλώνει την επιτυχή παρασκευή του τελευταίου αλλά και την ύπαρξη

ισχυρών αλληλεπιδράσεων των επιμέρους υλικών στη διεγερμένη κατάσταση. Πιο συγκεκριμένα, η μείωση της έντασης εκπομπής φθορισμού των CdTe_{QDs} στο CdTe_{QDs}/P3HT_{NPs} συνδέεται με τη μεταφορά ενέργειας ή/και φορτίου κατά την αποδιέγερση της πρώτης διεγερμένης κατάστασης των CdTe_{QDs}. Προκειμένου να γίνουν πιο σαφείς οι αλληλεπιδράσεις στη διεγερμένη κατάσταση πραγματοποιήθηκαν μελέτες χρονοεξαρτώμενης φασματοσκοπίας φθορισμού για να υπολογιστεί ο χρόνος ζωής της πρώτης διεγερμένης κατάστασης στο CdTe_{QDs}/P3HT_{NPs} (Εικόνα 54). Κατόπιν παλμικής διέγερσης με ακτινοβολία 482 nm, η εκπομπή των ελεύθερων CdTe_{QDs} στα 440 nm βρέθηκε ότι αποσβένει δισ-εκθετικά. Παρόλα αυτά η ανάλυση πραγματοποιήθηκε με βάση τον κυρίαρχο πληθυσμό με χρόνο απόσβεσης 29 ns. Επιπλέον, ο χρόνος απόσβεσης των CdTe_{QDs} στο υβριδικό υλικό δεν παρατηρήθηκε, το οποίο σημαίνει ότι ο χρόνος απόσβεσης των CdTe_{QDs} στο CdTe_{QDs}/P3HT_{NPs} είναι πιο γρήγορος από τη δυνατότητα ανάλυσης του οργάνου (50 ps). Στη συνέχεια, αναλύοντας την εκπομπή φθορισμού των P3HT_{NPs} στα 720 nm στο CdTe_{QDs}/P3HT_{NPs}, βρέθηκε ότι αποσβένει μονο-εκθετικά με χρόνο 0,43 ns κατόπιν παλμικής διέγερσης με ακτινοβολία 482 nm. Η τιμή αυτή είναι μεγαλύτερη από εκείνη για τα ελεύθερα P3HT_{NPs} (0,35 ns) και αποδίδεται στη διεγερμένη κατάσταση των νανοσωματιδίων του πολυμερούς στο CdTe_{QDs}/P3HT_{NPs}. Συνολικά, τα παραπάνω αποτελέσματα συμφωνούν με τα αποτελέσματα των μετρήσεων απορρόφησης και εκπομπής φθορισμού όπου η μείωση της εκπομπής των CdTe_{QDs} συνοδεύεται με την ταυτόχρονη αύξηση της εκπομπής φθορισμού των P3HT_{NPs} στο CdTe_{QDs}/P3HT_{NPs}. Επιπλέον, υπολογίστηκαν οι τιμές της σταθεράς απόσβεσης φθορισμού για τις CdTe_{QDs} στο CdTe_{QDs}/P3HT_{NPs} (k_q^s) και της κβαντικής απόδοσης (Φ_q^s) ως $1,995 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ και 0,998, αντίστοιχα, χρησιμοποιώντας ως χρόνο απόσβεσης για τις CdTe_{QDs} στο CdTe_{QDs}/P3HT_{NPs} τη μέγιστη τιμή ανάλυσης του οργάνου (50 ps).

$$k_q^s = (1/\tau_f) - (1/\tau_o) \quad (1)$$

$$\Phi_q^s = [(1/\tau_f) - (1/\tau_o)] / (1/\tau_f) \quad (2)$$

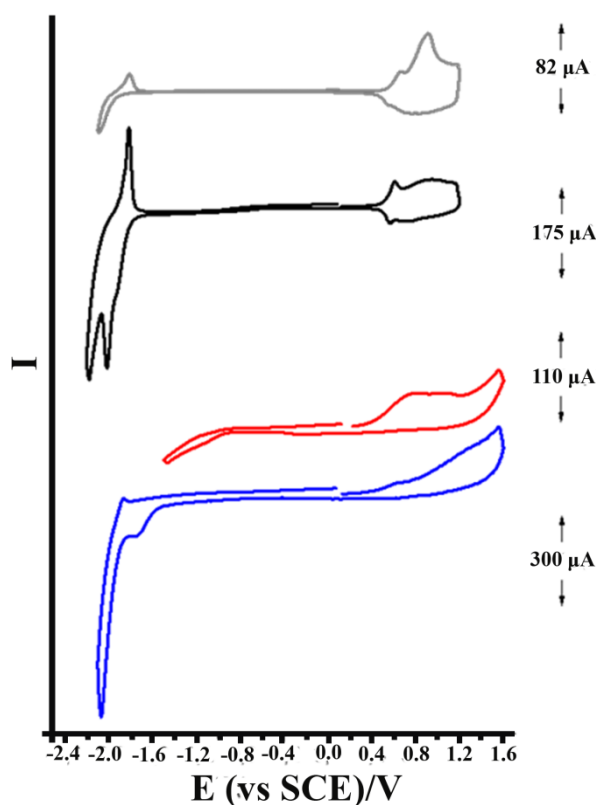
όπου το τ_f αναφέρεται στο χρόνο ζωής των CdTe_{QDs} στο CdTe_{QDs}/P3HT_{NPs}, ενώ το τ_o είναι ο χρόνος ζωής των ελεύθερων CdTe_{QDs}.



Εικόνα 54. Καμπύλες του χρόνου αποδιέγερσης για τα (α) $\text{CdTe}_{\text{QDs}}/\text{P3HT}_{\text{NPs}}$, (β) P3HT_{NPs} , (γ) CdTe_{QDs} και (δ) rrP3HT , $\lambda_{\text{exc}} = 482 \text{ nm}$.

Στη συνέχεια, προκειμένου να αξιολογηθούν οι ηλεκτροχημικές ιδιότητες του $\text{CdTe}_{\text{QDs}}/\text{P3HT}_{\text{NPs}}$ αλλά και να υπολογιστούν οι ενέργειες των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας (CV) για όλα τα υλικά (Εικόνα 55). Η καμπύλη CV για τα P3HT_{NPs} παρουσιάζει δυο αντιστρεπτές καμπύλες οξειδωσης και μια αντιστρεπτή καμπύλη αναγωγής. Παρόμοιες κορυφές εμφανίζονται και για την καμπύλη CV του rrP3HT με μικρές διαφορές στις τιμές των δυναμικών εκκίνησης. Το δυναμικό εκκίνησης της πρώτης κορυφής οξειδωσης για τα P3HT_{NPs} παρατηρείται στα +0,50 V, ενώ εκείνο της αναγωγής στα -1,80 V. Οι παραπάνω τιμές δυναμικού αντιστοιχούν σε ενεργειακό χάσμα 2,30 eV, το οποίο είναι ελάχιστα μικρότερο σε σύγκριση με εκείνο για το rrP3HT (2,42 eV). Τα δυναμικά εκκίνησης για τις πρώτες κορυφές οξειδωσης και αναγωγής για το rrP3HT παρατηρούνται στα +0,52 και -1,90 V, αντίστοιχα. Η μικρότερη τιμή ενεργειακού χάσματος των P3HT_{NPs} σχετίζεται με την αύξηση της κρυσταλλικότητας των συσσωματωμάτων των P3HT_{NPs} , το οποίο συμφωνεί με τα αποτελέσματα των μετρήσεων απορρόφησης. Πιο συγκριμένα, η πρώτη κορυφή οξειδωσης είναι ενδεικτική των κρυσταλλικών συσσωματωμάτων ενώ η δεύτερη σχετίζεται με τις άμορφες περιοχές στα P3HT_{NPs} .²⁶⁶ Στο γράφημα CV για τα P3HT_{NPs} , η ένταση της πρώτης κορυφής οξειδωσης είναι διπλάσια από τη δεύτερη, ενώ

παρόμοια αύξηση παρατηρείται και στην κορυφή αναγωγής. Συνολικά, τα αποτελέσματα των μετρήσεων κυκλικής βολταμετρίας για τα P3HT_{NPs} επιβεβαιώνουν την ύπαρξη κρυσταλλικών περιοχών σε μεγάλο βαθμό στο ημικρυσταλλικό P3HT.²⁶⁷ Από την άλλη, οι μετρήσεις CV για τις CdTe_{QDs} έδειξαν δυο μη αντιστρεπτές κορυφές οξείδωσης και μια μη αντιστρεπτή κορυφή αναγωγής στα +0,36, +0,95 και -1,00 V, αντίστοιχα, με ενεργειακό χάσμα 1,36 eV.^{268,269} Η καμπύλη CV για το CdTe_{QDs}/P3HT_{NPs} έδειξε δυο ευρείες αντιστρέψιμες κορυφές οξείδωσης, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές των CdTe_{QDs} και μια ημι-αντιστρεπτή κορυφή αναγωγής. Επιπλέον, το δυναμικό εκκίνησης της κορυφής οξείδωσης των CdTe_{QDs} στα +0,45 V καλύπτει την κορυφή οξείδωσης των P3HT_{NPs} στο υλικό πυρήνα-κελύφους. Σε αντίθεση, η αναγωγή δείχνει διαφορετική συμπεριφορά και επιβεβαιώνει τη δημιουργία του υβριδικού υλικού. Συγκεκριμένα, η ημι-αντιστρεπτή κορυφή αναγωγής η οποία εμφανίζεται στα -1,60 V υποδεικνύει μια ευκολότερη αναγωγική διαδικασία κατά 200 mV για το CdTe_{QDs}/P3HT_{NPs} σε σύγκριση με εκείνη για τα P3HT_{NPs}. Η τελευταία παρατήρηση δηλώνει τη σταθερότητα του συστήματος πυρήνα-κελύφους CdTe_{QDs}/P3HT_{NPs}, το οποίο συμφωνεί με τα αποτελέσματα των μετρήσεων απορρόφησης. Ο Πίνακας 6 συγκεντρώνει τα αποτελέσματα των φωτοφυσικών και ηλεκτροχημικών μετρήσεων για τα rrP3HT, P3HT_{NPs}, CdTe_{QDs} και CdTe_{QDs}/P3HT_{NPs}.



Εικόνα 55. Γραφήματα κυκλικής βολταμετρίας για τα rrP3HT (γκρι), P3HT_{NPs} (μαύρο), CdTe_{QDs} (κόκκινο) και CdTe_{QDs}/P3HT_{NPs} (μπλε). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε ακετονιτρίλιο υπό συνεχή ροή αζώτου σε ηλεκτρολύτη 0,1 M Bu₄NPF₆.

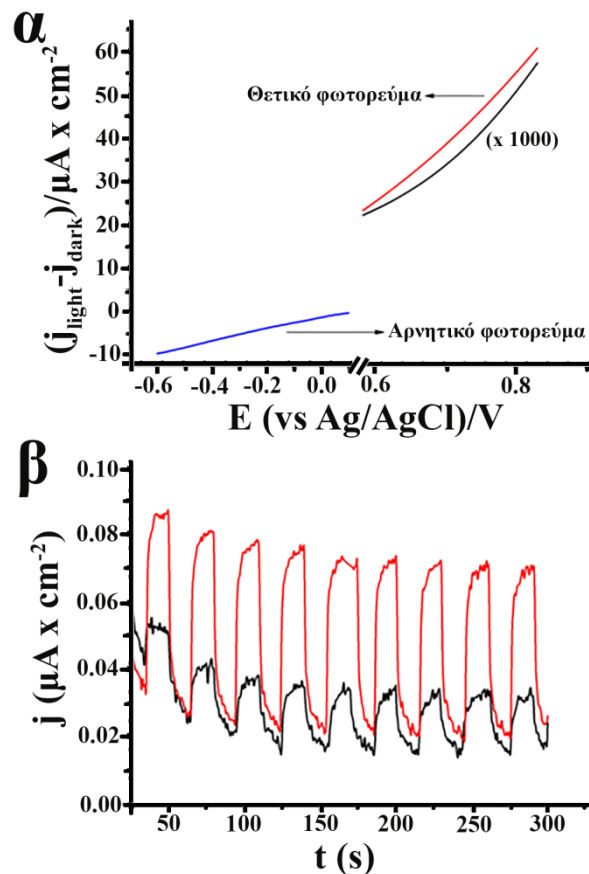
Πίνακας 6. Αποτελέσματα των φωτοφυσικών και των ηλεκτροχημικών μετρήσεων για τα rrP3HT, P3HT_{NPs}, CdTe_{QDs} και CdTe_{QDs}/P3HT_{NPs}.

Υλικά	Ηλεκτροχημικές ιδιότητες		Φωτοφυσικές ιδιότητες					
	Δυναμικά οξειδοαναγωγής/V	E _g ^β /eV	Απορ./nm	Εκπομπή/nm	τ ₁ /ns	k _q ^S (s ⁻¹)	φ _q ^S	φ _q ^{F, γ}
rrP3HT	+0,52, +0,64, -1,90	2,42	445	573	0,53 ^c	-	-	-
P3HT _{NPs}	+0,50, +0,65, -1,80, -1,85	2,35	480, 505, 550, 605	660, 720	0,35	-	-	0,07
CdTe _{QDs}	+0,36, +0,95, -1,00	1,36	525	555	29	-	-	0,25
P3HT _{NPs} /CdTe _{QDs}	+0,45, +0,86, -1,60, -1,83	2,05	485, 515, 555, 610	555, 660, 720	0,43	1,995x10 ⁸	0,998	-

^aΤιμές δυναμικού ως προς το ηλεκτρόδιο SCE στους 25 °C. Οι τιμές της εκπομπής φθορισμού και οι χρόνοι ζωής (τ₁) πραγματοποιήθηκαν κατόπιν διέγερσης με ακτινοβολία στα 490 και 482 nm, αντίστοιχα. ^βΥπολογίστηκαν από τις καμπύλες CV. ^γΗ κβαντική απόδοση εκπομπής υπολογίστηκε πειραματικά σε υδατικό διάλυμα με τη ροδαμίνη B (φ_q^{F, γ} = 0,49 σε αιθανόλη) ως αναφορά.

Τέλος, πραγματοποιήθηκαν φωτοηλεκτροχημικές μετρήσεις σε κελί τριών ηλεκτροδίων σε ακετονιτρίλιο με ηλεκτρολύτη 0,1 M NaClO₄, με ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl και σύρμα πλατίνας ως αντισταθμιστικό ηλεκτρόδιο. Ως ηλεκτρόδια εργασίας χρησιμοποιήθηκαν υμένα αποτελούμενα από P3HT_{NPs}, CdTe_{QDs}, ή CdTe_{QDs}/P3HT_{NPs}.

τα οποία παρασκευάστηκαν με ψεκασμό σε επιφάνειες FTO 1 cm x 1 cm και φωτοβολήθηκαν με λευκό φως για την παραγωγή φωτορευμάτων. Η Εικόνα 56α παρουσιάζει τις διαφορές της πυκνότητας ρεύματος σε συνθήκες φωτοβολήσης αλλά και απουσίας φωτός, οι οποίες προέκυψαν από τις καμπύλες CV (I-V). Το ηλεκτρόδιο P3HT_{NPs}/FTO εμφάνισε αρνητικό φωτορεύμα στα δυναμικά 0 έως -0,6 V, ενώ η πυκνότητα ρεύματος μειώθηκε από 0 σε -10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ το οποίο υποδεικνύει τη βελτίωση στο φορτίο διαχωρισμού κατά την εφαρμογή τάσης πόλωσης. Σε αντίθεση, δεν παρατηρήθηκαν θετικά φωτορεύματα. Η παραπάνω φωτοκαθοδική απόκριση είναι τυπική των ημιαγωγίμων υλικών τύπου-p όπου ηλεκτρόνια μεταφέρονται από τα P3HT_{NPs} στο διάλυμα του ηλεκτρολύτη και οπές στο ηλεκτρόδιο FTO κατόπιν εφαρμογής τάσης πόλωσης. Σε αντίθεση, τα CdTe_{QDs}/FTO και CdTe_{QDs}/P3HT_{NPs}/FTO εμφανίζουν μόνο θετικά φωτορεύματα στα δυναμικά από 0 έως 0,8 V. Η παραπάνω παρατήρηση για το CdTe_{QDs}/FTO είναι τυπική των ημιαγωγίμων υλικών τύπου-n και δηλώνει την μεταφορά ηλεκτρονίων από τις CdTe_{QDs} στο ηλεκτρόδιο FTO. Επιπλέον, στο ηλεκτρόδιο CdTe_{QDs}/P3HT_{NPs}/FTO, παρατηρείται μεταφορά ηλεκτρονίων από τις CdTe_{QDs} στα P3HT_{NPs} και στη συνέχεια στο FTO το οποίο οδηγεί στην παραγωγή ανοδικών φωτορευμάτων και δηλώνει πως η διεπιφάνεια που αλληλεπιδρά με τον ηλεκτρολύτη αποτελείται μόνο από CdTe_{QDs}. Η τελευταία παρατήρηση συμφωνεί με τις εικόνες STEM όπου φαίνεται ο σχηματισμός κελύφους CdTe_{QDs} γύρω από τα P3HT_{NPs}. Ακόμη, η μέγιστη αύξηση στο παραγόμενο φωτορεύμα παρατηρείται στο δυναμικό ~0,8 V με πυκνότητα ρεύματος 50 nA/cm^2 , η οποία είναι κατά 20% μεγαλύτερη από την αντίστοιχη τιμή για το CdTe_{QDs}/FTO. Αυτό σημαίνει πως ηλεκτρόνια μεταφέρονται από τα ανηγμένα P3HT_{NPs} λόγω του διαχωρισμού φορτίου μέσω της πρώτης διεγερμένης κατάστασης των CdTe_{QDs} στο FTO, δηλώνοντας πως τα P3HT_{NPs} λειτουργούν ως δέκτες ηλεκτρονίων. Επιπλέον, οι παροδικές μετρήσεις των φωτορευμάτων έδωσαν περισσότερες πληροφορίες σχετικά με τα ενισχυμένα φωτορεύματα που παρατηρήθηκαν στο υβριδικό υλικό.

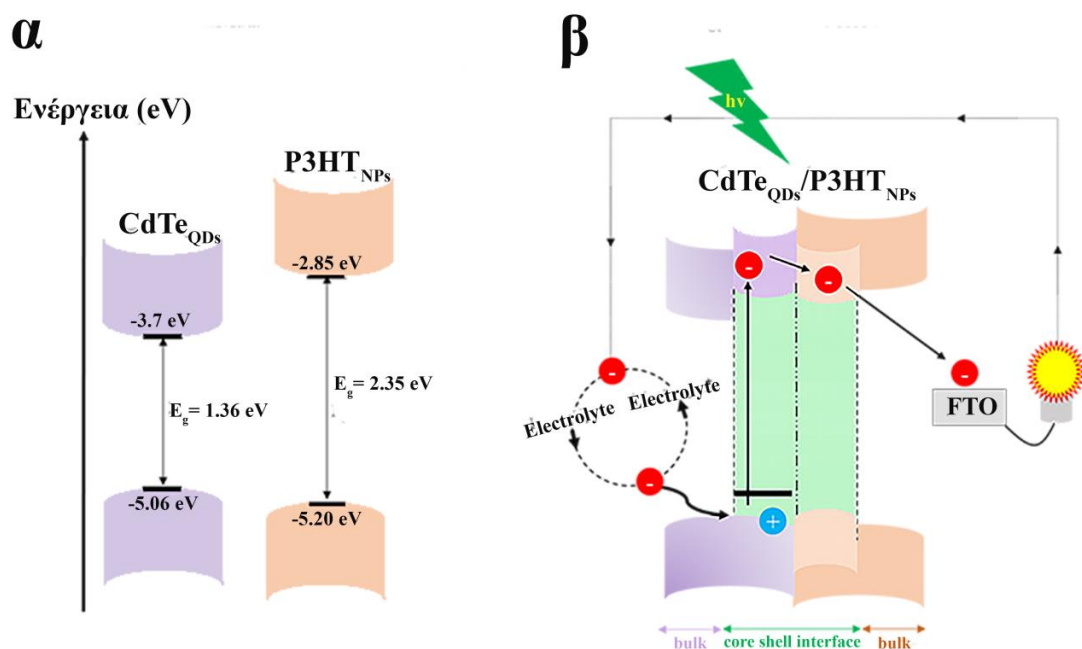


Εικόνα 56. (α) Διαφορές στην πυκνότητα ρεύματος των μετρήσεων κυκλικής βολταμετρίας για τα υμένια των CdTe_{QDs} (μαύρο), P3HT_{NPs} (μπλε), και CdTe_{QDs}/P3HT_{NPs} (κόκκινο) απουσία φως και έπειτα από φωτοβόληση, (β) Φωτοπαραγώμενες αποκρίσεις για τα υμένια των CdTe_{QDs} (μαύρο), P3HT_{NPs} (μπλε), και CdTe_{QDs}/P3HT_{NPs} (κόκκινο) σε τάση πόλωσης 0,8 V με ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl.

Στην Εικόνα 56β εμφανίζονται οι αποκρίσεις των παροδικών φωτορευμάτων για τα υμένια των CdTe_{QDs} και CdTe_{QDs}/P3HT_{NPs} κατόπιν φωτοβόλησης στα 0,8 V έπειτα από αρκετούς κύκλους. Οι μετρήσεις των φωτοπαραγόμενων ρευμάτων που παρατηρήθηκαν έπειτα από επαναλαμβανόμενους κύκλους φωτοβόλησης on/off ήταν σταθερές και επαναλήψιμες. Συγκεκριμένα, το CdTe_{QDs}/P3HT_{NPs}/FTO παρουσίασε τρεις φορές μεγαλύτερες τιμές φωτορευμάτων από το CdTe_{QDs}/FTO, αποτέλεσμα το οποίο συμφωνεί με τις μετρήσεις I-V τις Εικόνας 56α τονίζοντας τη γενικότερη βελτιωμένη απόδοση του CdTe_{QDs}/P3HT_{NPs}/FTO. Η βελτίωση στη μεταφορά φορτίου ή/και στο φορτίο διαχωρισμού στο CdTe_{QDs}/P3HT_{NPs} είναι άμεση απόρροια των ιδιοτήτων αυτοοργάνωσης του rrP3HT οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για το σχηματισμό του υλικού πυρήνα-κελύφους με την ανάμειξη των P3HT_{NPs} στο υδατικό διάλυμα των CdTe_{QDs}.

Στο Σχήμα 27 α και β παρουσιάζονται οι ενεργειακές στάθμες των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας για τα επιμέρους υλικά CdTe_{QDs} και P3HT_{NPs}, και για το

CdTe_{QDs}/P3HT_{NPs}, αντίστοιχα, οι οποίες υπολογίστηκαν από τις τιμές των οξειδοαναγωγικών δράσεων των υλικών (Εικόνα 55 και Πίνακας 6). Συγκεκριμένα, οι ενεργειακές στάθμες υπολογίστηκαν από τη μετατροπή των τιμών εκκίνησης των οξειδοαναγωγικών δράσεων σε ενέργειες ηλεκτρονίων εφαρμόζοντας δυναμικό μετατροπής 4,70 V (τιμή η οποία προκύπτει προσθέτοντας την τιμή δυναμικού ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου (4,44 V) με την τιμή δυναμικού για το κορεσμένο ηλεκτρόδιο καλομέλανα (0,26 V)).^{270,271} Από τα ενεργειακά διαγράμματα του Σχήματος 27α παρατηρείται πως η ζώνη αγωγιμότητας των CdTe_{QDs} βρίσκεται σε χαμηλότερη ενέργεια σε σχέση με εκείνη των P3HT_{NPs} γεγονός το οποίο δεν ευνοεί ενεργειακά τη μεταφορά ηλεκτρονίων από το πρώτο στο δεύτερο υλικό. Σε αντίθεση, η εικόνα αντιστρέφεται στην περίπτωση του CdTe_{QDs}/P3HT_{NPs}, όπου η ενεργειακή στάθμη της ζώνης αγωγιμότητας, η οποία αποδίδεται στις CdTe_{QDs}, αυξάνεται επιτρέποντας την μεταφορά των φωτοδιεγερμένων ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας η οποία αποδίδεται στα P3HT_{NPs} (Σχήμα 27β).²⁷² Παρόλο που οι ενεργειακές στάθμες της επαφής τύπου p-n στη διεπιφάνεια του πυρήνα-κελύφους δεν μπορούν να υπολογιστούν με ακρίβεια λόγω των οξειδοαναγωγικών δράσεων στο CdTe_{QDs}/P3HT_{NPs}, μπορούμε να συμπεράνουμε πως το υλικό πυρήνα/κελύφους που σχηματίζεται είναι τύπου II- όπου οι ενεργειακή στάθμη της ζώνης αγωγιμότητας του κελύφους βρίσκεται σε υψηλότερη ενέργεια από εκείνη του πυρήνα επιτρέποντας τη μεταφορά ηλεκτρονίων από τις CdTe_{QDs} στα P3HT_{NPs}.



Σχήμα 27. Ενεργειακό διάγραμμα για τα (α) CdTe_{QDs} και P3HT_{NPs} όπως υπολογίστηκαν από τις καμπύλες CV, και για το (β) CdTe_{QDs}/P3HT_{NPs} στη διεπαφή πυρήνα-κελύφους όπου σχηματίζεται επαφή τύπου p-n.

4.2.4 Συμπεράσματα

Σε αυτό το υποκεφάλαιο παρασκευάστηκε και μελετήθηκε υλικό τύπου πυρήνα κελύφους $\text{CdTe}_{\text{QDs}}/\text{P3HT}_{\text{NPs}}$ χρησιμοποιώντας την μέθοδο της επανακαθίζησης όπου διάλυμα rrP3HT (σε THF) αναμείχθηκε με υδατικό διάλυμα των CdTe_{QDs} . Ο πυρήνας του $\text{CdTe}_{\text{QDs}}/\text{P3HT}_{\text{NPs}}$ αποτελείται από ημικρυσταλλικά νανοσωματίδια P3HT διαμέτρου 100 nm, ενώ το κέλυφος αποτελείται από συσσωματώματα CdTe_{QDs} τα οποία σχηματίζουν στρώση πάχους μερικών δεκάδων νανομέτρων. Η ισχυρή αλληλεπίδραση πυρήνα-κελύφους οδήγησε στη σταθεροποίηση του συστήματος $\text{CdTe}_{\text{QDs}}/\text{P3HT}_{\text{NPs}}$ το οποίο είναι εμφανές από της χαμηλές ενεργειακές π-π* μεταπτώσεις. Επιπλέον, η μείωση της έντασης φθορισμού των CdTe_{QDs} στο $\text{CdTe}_{\text{QDs}}/\text{P3HT}_{\text{NPs}}$ επιβεβαιώνει την ύπαρξη διαδικασιών μεταφοράς φορτίου στη διεπιφάνεια του κελύφους που αποτελείται από τις CdTe_{QDs} και του πυρήνα των P3HT_{NPs} δηλώνοντας τη δημιουργία συστήματος δότη-δέκτη ηλεκτρονίων, αντίστοιχα. Στο $\text{CdTe}_{\text{QDs}}/\text{P3HT}_{\text{NPs}}$ παρατηρείται η μεταφορά ηλεκτρονίων από τις CdTe_{QDs} στα νανοσωματίδια P3HT τα οποία μελετώνται συνήθως σαν δότες ηλεκτρονίων, ενώ είναι η πρώτη φορά από όσο γνωρίζουμε όπου τα P3HT_{NPs} συμπεριφέρονται ως δέκτες ηλεκτρονίων στο υβριδικό υλικό. Ακόμη, η ηλεκτροχημική απόκριση των υλικών επιβεβαιώνει την παρασκευή του $\text{CdTe}_{\text{QDs}}/\text{P3HT}_{\text{NPs}}$ στη στερεή κατάσταση. Επιπλέον, το $\text{CdTe}_{\text{QDs}}/\text{P3HT}_{\text{NPs}}$ εμφανίζει σταθερή και επαναλήψιμη on-off φωτοαπόκριση σε πόλωση τάσης +0,8 V, η οποία είναι τρεις φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη των CdTe_{QDs} . Τέλος, η ανάπτυξη οργανικών-ανόργανων υλικών τα οποία περιλαμβάνουν συζυγιακά πολυμερή και ανόργανα νανοσωματίδια μέσω διαδικασιών αυτοοργάνωσης τύπου πυρήνα-κελύφους δότη-δέκτη ηλεκτρονίων με ρυθμιζόμενες φωτοφυσικές ιδιότητες μπορούν να ανοίξουν νέους δρόμους στον σχεδιασμό βελτιωμένων οπτοηλεκτρονικών συσκευών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σε αυτή τη Διαδακτορική Διατριβή, παρουσιάστηκε ένα εύκολο και γρήγορο πρωτόκολλο το οποίο επέτρεψε την *in situ* ανάπτυξη νανοδομών MoS₂ με την ταυτόχρονη τροποποίησή τους με το PMAA. Η συμπλοκοποίηση του Mo του MoS₂ με τις καρβοξυλικές ομάδες του PMAA πραγματοποιήθηκε με ακτινοβολία με μικροκύματα και οδήγησε σε αύξηση της διαλυτότητας του υβριδικού υλικού, δίνοντας σταθερές διασπορές τόσο σε οργανικούς αλλά και σε υδατικούς διαλύτες. Ακόμη, στα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει η παραπάνω μεθοδολογία, συγκαταλέγεται το γεγονός ότι μπορεί να εφαρμοστεί για την τροποποίηση διαφορετικών TMDs. Επιπλέον, εκμεταλλευόμενοι το παραπάνω πρωτόκολλο προχωρήσαμε στην ανάπτυξη ενός λειτουργικού υλικού τύπου δότη-δέκτη ηλεκτρονίων αποτελούμενου από CDs και MoS₂. Το CDs/MoS₂ παρουσίασε μεταφορά φορτίου/ενέργειας από τις CDs στο MoS₂ στη διεγερμένη κατάσταση, ενώ έδειξε ενισχυμένη ενεργότητα ως ηλεκτροκαταλύτης έναντι της αντίδρασης παραγωγής υδρογόνου. Επιπρόσθετα, αναπτύχθηκαν *in situ* νανοδομές MoS₂ σε σκληρή βάση (GO) αλλά και σε αναλίσκόμενη βάση (CaCO₃), ενώ εξετάστηκαν διαφορετικές αναλογίες βάρους μεταξύ του GO και της πρόδρομης ένωσης (NH₄)₂MoS₄ για το rGO/MoS₂, και μεταξύ του CaCO₃ και του (NH₄)₂MoS₄ για το sa-MoS₂. Τα υβριδικά υλικά rGO/MoS₂ έδειξαν βελτιωμένη δραστηριότητα ως ηλεκτροκαταλύτες έναντι της HER σε σχέση με το MoS₂, ενώ προσδιορίστηκε η βέλτιστη αναλογία των επιμέρους υλικών στο υβριδικό υλικό. Η ενισχυμένη απόδοση των ηλεκτροκαταλυτών rGO/MoS₂ ως προς την HER αποδίδεται στον μεταλλικό πολυτύπο των MoS₂, στην καλή επαφή τους με το γραφένιο και στην έλλειψη οργανικών/επιφανειοδραστικών ουσιών κατά την παρασκευή τους. Στο ίδιο πλαίσιο, προκειμένου να βελτιωθεί η δραστηριότητα των νανοδομών MoS₂ και WS₂, γραφένιο ντοπαρισμένο με άτομα θείου χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα για την ανάπτυξη των προαναφερθέντων ανόργανων υλικών. Ακόμη, μελετήθηκε η επίδραση των διαφορετικών αναλογιών βάρους μεταξύ του SG και των ανόργανων πρόδρομων ενώσεων ως προς την HER, συμπεραίνοντας πως οι ηλεκτροκαταλύτες με τη μεγαλύτερη ποσότητα βάρους SG, SG/MoS₂ (3:1) και SG/WS₂ (3:1), ήταν πιο αποδοτικοί. Η παρουσία των ενεργών καταλυτικών κέντρων στα MoS₂ και WS₂ σε συνδυασμό με τα καινοτόμα χαρακτηριστικά του SG συμβάλλουν εξίσου στην καταλυτική ικανότητα των SG/MoS₂ και SG/WS₂. Επιπρόσθετα, από τον υπολογισμό της κλίσης Tafel βρέθηκε πως το στάδιο που καθορίζει τον ρυθμό της HER

για το SG/MoS₂ (3:1) είναι η προσρόφηση του υδρογόνου, ενώ η κινητική της αντίδρασης για το SG/WS₂ (3:1) καθορίζεται από την ηλεκτροχημική εκρόφηση του υδρογόνου που έχει προσροφηθεί. Επιπλέον, οι μεγαλύτερες τιμές ECSA που εμφάνισαν τα SG/MoS₂ (3:1) και SG/WS₂ (3:1) αποδόθηκαν στη μεγαλύτερη λειτουργική επιφάνεια των ενεργών καταλυτικών κέντρων, το οποίο οδηγεί σε μεγαλύτερη παραγωγή υδρογόνου και ακολούθως σε βελτίωση της καταλυτικής απόδοσης. Ο εναλλακτικός τρόπος παρασκευής που παρουσιάστηκε για την παρασκευή των νέων υβριδικών υλικών θα μπορούσε να επεκταθεί στη σύνθεση διαφόρων υλικών αποτελούμενων από διάφορα μέταλλα μετάπτωσης και χαλκογόνα. Εκτός από την bottom-up μεθοδολογία που αναφέρθηκε, παρασκευάστηκαν υβριδικά υλικά CdS/MoS₂ χρησιμοποιώντας top-down προσέγγιση. Αρχικά, φύλλα MoS₂ αποφλοιώθηκαν από το υλικό βάσης και τροποποιήθηκαν με παράγωγα του 1,2 διθειολάνιου προκειμένου να αξιοποιηθούν οι καρβοξυλικές ομάδες που φέρει το λιποϊκό οξύ για την in situ ανάπτυξη και ακινητοποίηση των νανοσωματιδίων CdS. Στο υβριδικό υλικό διαπιστώθηκε η μεταφορά ηλεκτρονίων από τα νανοσωματίδια στο MoS₂ ενώ το CdS/MoS₂ έδειξε αυξημένη φωτοδρατικότητα σε σχέση με τα επιμέρους υλικά, το οποίο καθιστά το CdS/MoS₂ κατάλληλο για φωτοηλεκτροχημικές εφαρμογές. Τέλος, παρασκευάστηκαν υλικά τύπου πυρήνα κελύφους αποτελούμενα από CdTe_{QDs} και P3HT_{NPs} χρησιμοποιώντας την μέθοδο της επανακαθίωσης. Επιπλέον, διαπιστώθηκαν αλληλεπιδράσεις των επιμέρους υλικών στο CdTe_{QDs}/P3HT_{NPs} τόσο στη βασική όσο και στη διεγερμένη κατάσταση. Συγκεκριμένα, στο CdTe_{QDs}/P3HT_{NPs} παρατηρήθηκε η μεταφορά ηλεκτρονίων από τις CdTe_{QDs} στα νανοσωματίδια P3HT τα οποία μελετώνται συνήθως σαν δότες ηλεκτρονίων, ενώ είναι η πρώτη φορά από όσο γνωρίζουμε όπου τα P3HT_{NPs} συμπεριφέρονται ως δέκτες ηλεκτρονίων στο υβριδικό υλικό. Ακόμη, η μεταφορά ηλεκτρονίων από τα P3HT_{NPs} στις CdTe_{QDs} επιβεβαιώθηκε από τις μετρήσεις φωτοηλεκτροχημείας όπου το CdTe_{QDs}/P3HT_{NPs} έδειξε ενισχυμένη φωτοαπόκριση σε σχέση με τις CdTe_{QDs}. Τέλος, η μέθοδος της επανακαθίωσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανάπτυξη οργανικών-ανόργανων υλικών τα οποία περιλαμβάνουν διαφορετικά συζυγιακά πολυμερή και ανόργανα νανοσωματίδια, μέσω διαδικασιών αυτοοργάνωσης τύπου πυρήνα-κελύφους δότη-δέκτη ηλεκτρονίων με ρυθμιζόμενες φωτοφυσικές ιδιότητες, τα οποία μπορούν να ανοίξουν νέους δρόμους στον σχεδιασμό βελτιωμένων οπτοηλεκτρονικών συσκευών.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

Πίνακας 7: Πίνακας ορολογίας με τις αντιστοιχίσεις των ελληνικών και ξενόγλωσσων όρων

Ξενόγλωσσος όρος	Ελληνικός Όρος
Graphene oxide	Οξειδίο του γραφενίου
Reduced graphene oxide	Ανηγμένο οξειδίο του γραφενίου
Carbon quantum dots	Κβαντικές τελείες άνθρακα
Από κάτω προς τα πάνω	Bottom up
Από πάνω προς τα κάτω	Top down
Κβαντικές τελείες	Quantum dots
Ντοπαρισμένο γραφένιο	Doped graphene
Εισαγωγή προσμίξεων	Doping
Ενεργειακό διάκενο	Band gap
Ενεργοποίησης/απενεργοποίησης ρεύματος	Current on/off ratio
Κβαντική απόδοση	Quantum yield
Αντίδραση παραγωγής υδρογόνου	Hydrogen evolution reaction
Ιονική παρεμβολή	Ionic intercalation
Αντίδραση παραγωγής οξυγόνου	Oxygen evolution reaction
Υπέρταση	Overpotential
Τάση έναρξης	Onset potential
Απόδοση μετατροπής ενέργειας	Power conversion efficiency
Επανασύνδεσης των φορτίων	Charge-recombination
Δυναμική σκέδαση φωτός	Dynamic Light Scattering
Γραμμική βολταμετρία	Linear sweep voltammetry
Κυκλικής βολταμετρίας	Cyclic voltammetry
Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης	Scanning Electron Microscopy

Ηλεκτρονική διαπερατότητας	μικροσκοπία	Transmission Electron Microscopy
Ενεργειακή διασπορά ακτίνων – Χ		Energy Dispersive X-ray
Απώλεια ενέργειας ηλεκτρονίων		Electron Energy Loss
Τετραθειομολυβδαινικό αμμώνιο		Ammonium tetrathiomolybdate
Πολυτετραφθοροαιθυλένιο		Polytetrafluoroethylene
Αναλίσκόμενη		Sacrificial
Περίθλαση ακτίνων Χ		X-ray diffraction

ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

Ακρωνύμια και ανάπτυξή τους

NMP	N-μεθυλο-πυρολυδόνη
DMF	Διμεθυλοφορμαμίδιο
o-DCB	Ορθο-διχλωροβενζόλιο
CVD	Χημική εναπόθεση ατμών
GO	Graphene oxide
rGO	Reduced graphene oxide
CDs	Carbon quantum dots
PCA	1-πυρενοκαρβοξυλικό οξύ
QDs	Quantum dots
PI- <i>b</i> -PAA	Πολυ(ισοπρένιο-β-ακρυλικό οξύ)
CdS	Θειούχο κάδμιο
TMDs	Διχαλκογενίδια μετάλλων μετάπτωσης
CDW	Charge density wave
HER	Hydrogen evolution reaction
IPA	Ισοπροπυλική αλκοόλη
DMSO	Διμεθυλικό σουλφοξείδιο
OER	Oxygen evolution reaction
N-graphene	Γραφένιο ντοπαρισμένο με άζωτο
PCE	Power conversion efficiency
UV-Vis-NIR	Υπεριώδες – ορατό – εγγύς υπέρυθρο
ATR-IR	Attenuated Total Reflectance Infrared
TCSPC	Time – Correlated Single Photon Counting
TGA	Thermal Gravimetric Analysis
DLS	Dynamic Light Scattering
RHE	Αντιστρεπτό ηλεκτρόδιο υδρογόνου
LSV	Linear sweep voltammetry
CV	Cyclic voltammetry
FTO	Φθοριούχο οξείδιο κασσίτερου
SEM	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης
TEM	Ηλεκτρονική μικροσκοπία διαπερατότητας

EDX	Energy Dispersive X-ray
EELS	Electron Energy Loss
ATTM	Ammonium tetrathiomolybdate
PMAA	Πολυ(μεθακρυλικό οξύ)
PTFE	Πολυτετραφθοροαιθυλένιο
XRD	Περίθλαση ακτίνων X
ECSA	Electrochemically active surface area
SG	Γραφένιο ντοπαρισμένο με θείο
P3HT	Πολυ(3-εξυλοθειοφαίνιο)
rrP3HT	regioregular P3HT
P3HT _{NPs}	Νανοςωματίδια rrP3HT
THF	Τετραϋδροφουράνιο
CdTe _{QDs}	Κβαντικές τελείες τελλουριούχου καδμίου
R _h	Υδροδυναμική ακτίνα

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. R. Saito, G. Dresselhaus, *Physical properties of carbon nanotubes*, Imperial College Nanotubes, World Scientific, 2003.
2. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley, C₆₀: Buckminsterfullerene, *Nature*, vol. 318, 1985, pp.162-163.
3. S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, vol. 354, pp. 1991, 56-58.
4. R. C. Haddon, Special Issue on Carbon Nanotubes, *Accounts of Chemical Research*, vol. 35, no.12, 2002, pp. 997.
5. G. Pagona and N. Tagmatarchis, Carbon Nanotubes: Materials for Medicinal Chemistry and Biotechnological Applications, *Current Medicinal Chemistry*, vol. 13, no. 15, 2006, pp. 1789-1798.
6. S. Iijima, M. Yudasaka, R. Yamada, S. Bandow, K. Suenaga, F. Kokai and K. Takahashi, *Chemical Physics Letters*, vol. 309, no. 3-4, 1999, pp. 165-170.
7. N. Karousis, I. Suarez-Martinez, C. P. Ewels and N. Tagmatarchis, Structure, Properties, Functionalization, and Applications of Carbon Nanohorns, *Chemical Reviews*, vol. 116, no. 8, 2016, pp. 4850-4883.
8. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon film, *Science*, vol. 306, no. 5696, 2004, pp. 666-669.
9. K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov and A. K. Geim, Two-dimensional atomic crystals, *Proceedings of the National Academy Science of the U. S. A.*, vol. 102, no. 30, pp. 10451-10453.
10. A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K.S. Novoselov and A.K. Geim, The electronic properties of graphene, *Reviews of Modern Physics*, vol. 81, no. 1, 2009, pp. 109-162.
11. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos and A. A. Firsov, Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene, *Nature*, vol. 438, no. 7065, pp. 197-200.
12. Y. Zhang, J. W. Tan, H. L. Stormer and P. Kim, Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene, *Nature*, 2005, vol. 438, no. 7065, pp. 201-204.

13. A. K. Geim, K. S. Novoselov, The rise of graphene, *Nature Materials*, vol. 6, no. 3, 2007, pp. 183-191.
14. F. H. L. Koppens, T. Mueller, Ph. Avouris, A. C. Ferrari, M. S. Vitiello and M. Polini, Photodetectors based on graphene, other two-dimensional materials and hybrid systems, *Nature Nanotechnology*, vol. 9, no. 10, 2014, pp. 780-793.
15. J. S. Bunch, A. M. van der Zande, S. S. Verbridge, I. W. Frank D. M. Tanenbaum, J. M. Parpia, H. G. Craighead, P. L. McEuen, Electromechanical resonators from graphene sheets, *Science*, vol. 315, no. 5811, 2007, pp. 490-493.
16. P. Avouris, Graphene: electronic and photonic properties and devices, *Nano Letters*, vol. 10, no. 11, 2010, pp. 4285-4294.
17. M.J. Allen, V.C. Tung, and R.B. Kaner, Honeycomb carbon: a review of graphene. *Chemical Reviews*, vol. 110, no. 1, 2010, pp. 132-145.
18. Y. Liu, D. Yu, C. Zeng, Z. Miao, and L. Dai, Biocompatible Graphene oxide-based glucose biosensors. *Langmuir*, vol. 26, no. 9, 2010, pp. 6158-6160.
19. X. Wang, L. Zhi, and K. Mullen, Transparent, Conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells. *Nano Letters*, vol. 8, no. 1, 2007, pp. 323-327.
20. F. Schwierz, Graphene transistors. *Nature Nanotechnology*, vol. 5, no. 7, 2010, pp. 487-496.
21. Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F.M. Blighe, Z. Sun, S. De, I.T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'Ko, J.J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. C. Ferrari, and J. N. Coleman, High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nature Nanotechnology*, vol. 3, no. 9, 2008, pp. 563-568.
22. S. P. Economopoulos, G. Rotas, Y. Miyata, H. Shinohara, and N. Tagmatarchis, Exfoliation and chemical modification using microwave irradiation affording highly functionalized graphene. *ACS Nano*, Vol. 4, no. 12, 2010, pp. 7499-7507.
23. C. E. Hamilton, J.R. Lomeda, Z. Sun, J.M. Tour, and A.R. Barron, High-yield organic dispersions of unfunctionalized graphene. *Nano Letters*, vol. 9, no. 10, 2009, pp. 3460-3462.
24. M. Lotya, Y. Hernandez, P. J. King, R. J. Smith, V. Nicolosi, L. S. Karlsson, F. M. Blighe, S. De, Z. Wang, I. T. McGovern, G. S. Duesberg and J. N. Coleman, Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, no. 10, 2009, pp. 3611-3620.

25. M. Lotya, P. J. King, U. Khan, S. De and J. N. Coleman, High-concentration, surfactant-stabilized graphene dispersions. *ACS Nano*, vol. 4, no. 6, 2010, pp. 3155-3162.
26. S. Wang, M. Yi and Z. Shena, The effect of surfactants and their concentration on the liquid exfoliation of graphene. *RSC Advances*, Vol. 6, no. 61, 2010, pp. 56705-56710.
27. N. Behabtu, J.R. Lomeda, M.J. Green, A.L. Higginbotham, A. Sinitskii, D.V. Kosynkin, D. Tsentelovich, A.N.G. Parra-Vasquez, J. Schmidt, E. Kesselman, Y. Cohen, Y. Talmon, J.M. Tour, and M. Pasquali, Spontaneous high-concentration dispersions and liquid crystals of graphene, *Nature Nanotechnology*, Vol. 5, no. 6, 2010, pp. 406-411.
28. S. Stankovich, D.A. Dikin, G.H.B. Dommett, K.M. Kohlhaas, E.J. Zimney, E.A. Stach, R.D. Piner, S.T. Nguyen, and R.S. Ruoff, Graphene-based composite materials. *Nature*, vol. 442, no. 7100, 2006, pp. 282-286.
29. N. Karousis, S. Economopoulos and N. Tagmatarchis, Functionalization of graphene, in handbook of carbon nano materials, vol. 4, *Materials and Fundamental Applications*, F. D'Souza, K. M. Kadish (eds), Chapter 1, World Scientific, 2012.
30. K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S.Y. Lee, J.M. Kim, K.S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi, and B.H. Hong, Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*, vol. 457, no. 7230, 2009, pp. 706-710.
31. A. N. Obraztsov, E.A. Obraztsova, A.V. Tyurnina, and A.A. Zolotukhin, Chemical vapor deposition of thin graphite films of nanometer thickness, *Carbon*, vol. 45, no. 10, 2007, pp. 2017-2021.
32. D. W. Chang, H.-J. Choi, A. Filerb and J.-B. Baek, Graphene in photovoltaic applications: organic photovoltaic cells (OPVs) and dye-sensitized solar cells (DSSCs), *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, no. 31, 2014, pp. 12136-12149.
33. W. Yuana and G. Shi, Graphene-based gas sensors, *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, no. 35. 2013, pp. 10078-10091.
34. M. Pumera, Graphene in biosensing, *Materials Today*, vol. 14, no. 7-8, 2011, pp. 308-315.
35. X. Zhang, J. Shen, N. Zhuo, Z. Tian, P. Xu, Z. Yang and W. Yang, Interactions between antibiotics and graphene-based materials in water: a comparative experimental and theoretical investigation, *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 8, no. 36, 2016, pp 24273-24280.

36. K. Ghosal and K. Sarkar, Biomedical Applications of Graphene Nanomaterials and Beyond, *ACS Biomaterials Science and Engineering*, vol. 4, no. 8, 2018, pp. 2653–2703.
37. M. F. El-Kady, Y. Shao and R. B. Kaner, Graphene for batteries, supercapacitors and beyond, *Nature Reviews Materials*, vol. 1, 2016, pp. 16033.
38. D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, and R.S. Ruoff, The chemistry of graphene oxide, *Chemical Society Reviews*, vol. 39, no. 1, 2010, pp. 228-240.
39. S. Stankovich, R.D. Piner, S.T. Nguyen, and R.S. Ruoff, Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets, *Carbon*, vol. 44, no. 15, 2006, pp. 3342-3347.
40. K. Tadyszak, J. K. Wychowaniec and J. Litowczenko, Biomedical applications of graphene-based structures, *Nanomaterials*, vol. 8, no. 11, 2018, pp. 944.
41. Z. Yang, J. Ren, Z. Zhang, X. Chen, G. Guan, L. Qiu, Y. Zhang, and H. Peng, Recent advancement of nanostructured carbon for energy applications, *Chemical Reviews*, vol. 115, no. 11, 2015, pp. 5159-5223.
42. S. Zhu, Q. Meng, L. Wang, J. Zhang, Y. Song, H. Jin, K. Zhang, H. Sun, H. Wang, and B. Yang, Highly photoluminescent carbon dots for multicolor patterning, sensors, and bioimaging. *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 52, no. 14, 2013, pp. 3953-3957.
43. X. Zhai, P. Zhang, C. Liu, T. Bai, W. Li, L. Dai, and W. Liu, Highly luminescent carbon nanodots by microwave-assisted pyrolysis, *Chemical Communications*, vol. 48, no. 64, 2012, pp. 7955-7957.
44. X. Xu, R. Ray, Y. Gu, H.J. Ploehn, L. Gearheart, K. Raker, and W.A. Scrivens, Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments, *Journal of American Chemical Society*, vol. 126, no. 40, 2004, pp. 12736-12737.
45. S.-L. Hu, K.-Y. Niu, J. Sun, J. Yang, N.-Q. Zhao and X.-W. Du, One-step synthesis of fluorescent carbon nanoparticles by laser irradiation, *Journal of Materials Chemistry*, vol. 19, no. 4, 2009, pp. 484-488.
46. L. Zheng, Y. Chi, Y. Dong, J. Lin, and B. Wang, Electrochemiluminescence of water-soluble carbon nanocrystals released electrochemically from graphite, *Journal of American Chemical Society*, vol. 131, no. 13, 2009, pp. 4564-4565.
47. S. Y. Lim, W. Shen and Z. Gao, Carbon quantum dots and their applications, *Chemical Society Reviews*, vol. 44, no. 1, 2015, 362-381.

48. J. Schneider, C. J. Reckmeier, Y. Xiong, M. von Seckendorff, A. S. Susa, P. Kasák and A. L. Rogach, Molecular fluorescence in citric acid-based carbon dots, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, no. 3, 2017, pp. 2014-2022.
49. W. Kasprzyk, T. Świergosz, S. Bednarz, K. Walas, N. V. Bashmakov and D. Bogdał, Luminescence phenomena of carbon dots derived from citric acid and urea – a molecular insight, *Nanoscale*, vol. 10, no. 29, 2018, pp. 13889-13894.
50. L. Vallan, E. P. Urriolabeitia, F. Ruipérez, J. M. Matxain, R. Canton-Vitoria, N. Tagmatarchis, A. M. Benito and Wolfgang K. Maser, Supramolecular-enhanced charge transfer within entangled polyamide chains as the origin of the universal blue fluorescence of polymer carbon dots, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 140, no. 40, 2018, pp. 12862–12869.
51. T. Skaltsas, A. Stergiou, D. D. Chronopoulos, S. Zhao, H. Shinohara and N. Tagmatarchis, All-carbon nanosized hybrid materials: fluorescent carbon dots conjugated to multiwalled carbon nanotubes, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 16, 2016, pp. 8550-8558.
52. V. Strauss, J. T. Margraf, K. Dirian, Z. Syrgiannis, M. Prato, C. Wessendorf, A. Hirsch, T. Clark and D. M. Guldi, Carbon nanodots: supramolecular electron donor–acceptor hybrids featuring perylene diimides, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 54, no. 28, 2015, pp. 8292-8297.
53. F. Arcudi, V. Strauss, L. Dordevic, A. Cadranel, D. M. Guldi and M. Prato, Porphyrin antennas on carbon nanodots: excited state energy and electron transduction, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 56, no. 40, 2017, 2017, pp. 12097-12101.
54. A. Ferrer-Ruiz, T. Scharl, P. Haines, L. Rodríguez-Pérez, A. Cadranel, M. A. Herranz, D. M. Guldi and N. Martín, Exploring tetrathiafulvalene–carbon nanodot conjugates in charge transfer reactions, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 57, no. 4, 2018, pp. 1001-1005.
55. J. R. Lomeda, C. D. Doyle, D. V. Kosynkin, W.-F. Hwang and James M. Tour, Diazonium functionalization of surfactant-wrapped chemically converted graphene sheets, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, no. 48, 2008, pp. 16201-16206.
56. V. Georgakilas, A. B. Bourlinos, R. Zboril, T. A. Steriotis, P. Dallas, A. K. Stubos and C. Trapalisa, Organic functionalisation of graphenes, *Chemical Communications*, vol. 46, no. 10, 2010, 1766-1768.

57. Y. Liu, J. Zhou, X. Zhang, Z. Liu, X. Wan, J. Tian, T. Wang, Y. Chen, Synthesis, characterization and optical limiting property of covalently oligothiophene-functionalized graphene material, *Carbon*, vol. 47, no. 13, 2009, pp. 3113-3121.
58. Y. Xu, Z. Liu, X. Zhang, Y. Wang, J. Tian, Y. Huang, Y. Ma, X. Zhang and Yongsheng Chen, A Graphene hybrid material covalently functionalized with porphyrin: synthesis and optical limiting property, *Advanced Materials*, vol. 21, no. 12, 2009, pp. 1275-1279.
59. N. Karousis, A. S. D. Sandanayaka, T. Hasobe, S. P. Economopoulos, E. Sarantopoulou and N. Tagmatarchis, Graphene oxide with covalently linked porphyrin antennae: Synthesis, characterization and photophysical properties, *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, no. 1, 2011, pp. 109-117.
60. Y. Xu, H. Bai, G. Lu, C. Li and G. Shi, Flexible graphene films via the filtration of water-soluble noncovalent functionalized graphene sheets, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, no.18, 2008, pp. 5856-5857.
61. X. An, T. W. Butler, M. Washington, S. K. Nayak, and S. Kar, Optical and sensing properties of 1-pyrenecarboxylic acid-functionalized graphene films laminated on polydimethylsiloxane membranes, *ACS Nano*, vol. 5, no. 2, 2011, pp. 1003-1011.
62. J. Granatier, P. Lazar, R. Prucek, K. Šafařová, R. Zbořil, M. Otyepka, and P. Hobza, Interaction of graphene and arenes with noble metals, *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 26, 2012, pp. 14151-14162.
63. M. A. Koklioti, T. Skaltsas, Y. Sato, K. Suenaga, A. Stergiou and N. Tagmatarchis, Mechanistic insights into the photocatalytic properties of metal nanocluster/graphene ensembles, Examining the role of visible light in the reduction of 4-nitrophenol, *Nanoscale*, vol. 9, no. 27, 2017, pp. 9685-9692.
64. B. Seger and P. V. Kamat, Electrocatalytically active graphene-platinum nanocomposites. Role of 2-D carbon support in PEM fuel cells, *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 19, 2009, pp. 7990-7995.
65. F. Li, X. Jiang, J. Zhao, S. Zhang, Graphene oxide: A promising nanomaterial for energy and environmental applications, *Nano Energy*, vol. 16, 2015, pp. 488-515.
66. M. Srivastava, J. Singh, T. Kuila, R. K. Layek, N. H. Kime and J. H. Lee, Recent advances in graphene and its metal-oxide hybrid nanostructures for lithium-ion batteries, *Nanoscale*, vol. 7, no. 11, 2015, pp. 4820-4868.
67. P. K. Santra and P. V. Kamat, Tandem-layered quantum dot solar cells: tuning the photovoltaic response with luminescent ternary cadmium chalcogenides, *Journal of the American Society*, vol. 135, no. 2, 2013, pp. 877-885.

68. K. Meng, G. Chen and K. R. Thampi, Metal chalcogenides as counter electrode materials in quantum dot sensitized solar cells: a perspective, *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, no. 46, 2015, pp. 23074-23089.
69. P. V. Kamat, Boosting the efficiency of quantum dot sensitized solar Cells through modulation of interfacial charge transfer, *Accounts of Chemical Research*, vol. 45, no.11, 2012, pp. 1906-1915.
70. X. Xie, K. Kretschmer and G. Wang, Advances in graphene-based semiconductor photocatalysts for solar energy conversion: fundamentals and materials engineering, *Nanoscale*, vol. 7, no. 32, 2015, pp. 13278-13292.
71. A. Kagkoura, T. Skaltsas and N. Tagmatarchis, Transition-metal chalcogenide/graphene ensembles for light-induced energy applications, *Chemistry A European Journal*, vol. 23, no. 53, 2017, pp. 12967-12979.
72. Q. Li, B. Guo, J. Yu*, J. Ran, B. Zhang, H. Yan and J. R. Gong, Highly efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen production of CdS-cluster-decorated graphene nanosheets, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, no. 28, 2011, pp. 10878-10884.
73. T. Skaltsas, N. Karousis, S. Pispas and N. Tagmatarchis, Photocatalytic applications with CdS • block copolymer/exfoliated graphene nanoensembles: hydrogen generation and degradation of Rhodamine B, *Nanotechnology*, vol. 25, no. 44, 2014, pp. 445404.
74. N. Zhang, Y. Zhang, X. Pan, M.-Q. Yang and Y.-J. Xu, Constructing ternary CdS–graphene–TiO₂ hybrids on the flatland of graphene oxide with enhanced visible-light photoactivity for selective transformation, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 34, 2012, pp. 18023-18031.
75. X. Wang, X. Li, L. Zhang, Y. Yoon, P.K. Weber, H. Wang, J. Guo and H. Dai, N-doping of graphene through electrothermal reactions with ammonia, *Science*, vol. 324, no. 5928, 2009, pp. 768-771.
76. D. Wei, Y. Liu, Y. Wang, H. Zhang, L. Huang and Gui Yu, Synthesis of N-doped graphene by chemical vapor deposition and its electrical properties, *Nano Letters*, vol. 9, no. 5, 2009, pp. 1752-1758.
77. D. Deng, X. Pan, L. Yu, Y. Cui, Y. Jiang, J. Qi, W.-X. Li, Q. Fu, X. Ma, Q. Xue, G. Sun and X. Bao, Toward N-doped graphene via solvothermal synthesis, *Chemistry of Materials*, vol. 23, no. 5, 2011, pp. 1188-1193.
78. Y. Li, J. Wang, X. Li, D. Geng, M. N. Banis, Y. Tang, D. Wang, R. Li, T.-K. Sham and X. Sun, Discharge product morphology and increased charge performance of

- lithium–oxygen batteries with graphene nanosheet electrodes: the effect of sulphur doping, *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, no. 38, 2012, pp. 20170-20174.
79. L. Chen, X. Cui, Y. Wang, M. Wang, R. Qiu, Z. Shu, L. Zhang, Z. Hua, F. Cui, C. Wei and J. Shi, One-step synthesis of sulfur doped graphene foam for oxygen reduction reactions, *Dalton Transactions*, vol. 43, no. 9, 2014, pp. 3420-3423.
80. J. Park, Y. J. Jang, Y. J. Kim, M. Song, S. Yoon, D. H. Kim and S.-J. Kim, Sulfur-doped graphene as a potential alternative metal-free electrocatalyst and Pt-catalyst supporting material for oxygen reduction reaction, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, no. 1, 2014, pp. 103-109.
81. S. Yang, L. Zhi, K. Tang, X. Feng, J. Maier and K. Müllen, Efficient synthesis of heteroatom (N or S)-doped graphene based on ultrathin graphene oxide-porous silica sheets for oxygen reduction reactions, *Advanced Functional Materials*, vol. 22, no. 17, 2012, pp. 3634-3640.
82. H. L. Poh, P. Šimek, Z. Sofer and M. Pumera, Sulfur-doped graphene via thermal exfoliation of graphite oxide in H₂S, SO₂, or CS₂ gas, *ACS Nano*, vol. 7, no. 6, 2013, pp. 5262-5272.
83. D. He, Z. Kou, Y. Xiong, K. Cheng, X. Chen, M. Pan, S. Mu, Simultaneous sulfonation and reduction of graphene oxide as highly efficient supports for metal nanocatalysts, *Carbon*, 66, 2014, 2014, pp. 312-319.
84. H. Liu, L. Zhang, Y. Guo, C. Cheng, L. Yang, L. Jiang, G. Yu, W. He, Y. Liu and D. Zhu, Reduction of graphene oxide to highly conductive graphene by Lawesson's reagent and its electrical applications, *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 1, no. 18, 2013, pp. 3104-3109.
85. L. S. Panchakarla, K. S. Subrahmanyam, S. K. Saha, Achutharao Govindaraj, H. R. Krishnamurthy, U. V. Waghmare C. N. R. Rao, Synthesis, structure, and properties of boron- and nitrogen-doped graphene, *Advanced Materials*, vol. 21, no. 36, 2009, pp. 4726-4730.
86. A. K. Geim, Graphene: status and prospects, *Science*, vol. 324, no. 5934, 2009, pp. 1530-1534.
87. Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, M. S. Strano, Electronics and opto-electronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides, *Nature Nanotechnology*, vol. 7, 2012, pp. 699-712.
88. A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C.-Y. Chim, G. Galli and F. Wang, Emerging photoluminescence in monolayer MoS₂, *Nano Letters*, vol. 10, 2010, no. 4, pp. 1271-1275.

89. G. Eda, T. Fujita, H. Yamaguchi, D. Voiry, M. W. Chen, and M. Chhowalla, Coherent atomic and electronic heterostructures of single-layer MoS₂, *ACS Nano*, vol. 6, no. 8, 2012, pp. 7311-7317.
90. H. S. S. R. Matte, A. Gomathi, A. K. Manna, D. J. Late, R. Datta, S. K. Pati and C. N. R. Rao, MoS₂ and WS₂ analogues of graphene, *Angewandte Chemie International Edition*, 49, 2010, pp. 4059-4062.
91. K. P. Loh, Q. L., Bao, G. Eda and M. Chhowalla, Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications, *Nature Chemistry*, vol. 2, 2010, pp. 1015-1024.
92. A. Kuc, N. Zibouche and T. Heine, Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide TS₂, *Physical Review B*, vol. 83, no. 24, 2011, pp. 245213.
93. M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, L.-J. Li, K. P. Loh and H. Zhang, The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets, *Nature Chemistry*, vol. 5, no. 4, 2013, pp. 263-275.
94. B. Sipos, A. F. Kusmartseva, A. Akrap, H. Berger, L. Forró and E. Tutis, From Mott state to superconductivity in 1T-TaS₂, *Nature Materials*, vol. 7, no. 12, 2008, pp. 960-965.
95. R. A. Gordon, D. Yang, E. D. Crozier, D. T. Jiang and R. F. Frindt, Structures of exfoliated single layers of WS₂, MoS₂, and MoSe₂ in aqueous suspension. *Physical Review B*, vol. 65, no. 12, 2002, pp. 125407.
96. T. Cao, G. Wang, W. Han, H. Ye, C. Zhu, J. Shi, Q. Niu, P. Tan, E. Wang, B. Liu and J. Feng, Valley-selective circular dichroism of monolayer molybdenum disulphide, *Nature Communications*, vol. 3, no. 887, 2012, pp.1-5.
97. H. Zeng, J. Dai, W. Yao, D. Xiao and X. Cui, X, Valley polarization in MoS₂ monolayers by optical pumping, *Nature Nanotechnology*, vol. 7, 2012, pp. 490-493.
98. K. F. Mak, K. He, J., Shan and T. F. Heinz, Control of valley polarization in monolayer MoS₂ by optical helicity, *Nature Nanotechnology*, vol. 7, 2012, pp. 494-498.
99. J. A. Wilson, F. J., Di Salvo and S. Mahajan, Charge-density waves and superlattices in the metallic layered transition metal dichalcogenides, *Advances in Physics*, vol. 24, no.3, 1975, pp. 117-201.
100. K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan and T. F. Heinz, Atomically Thin MoS₂: A New Direct-Gap Semiconductor, *Physical Review Letters*, vol. 105, no. 13, 2010, pp. 136805.

101. S. Tongay, J. Zhou, C. Ataca, K. Lo, T. S. Matthews, J. Li, J. C. Grossman and J. Wu, Thermally driven crossover from indirect toward direct bandgap in 2D semiconductors: MoSe₂ versus MoS₂, *Nano Letters*, 2012, vol. 12, no. 11, 2012, pp. 5576-5580.
102. W. Zhao, Z. Ghorannevis, L. Chu, M. Toh, C. Kloc, P.-H. Tan and G. Eda, Evolution of electronic structure in atomically thin sheets of WS₂ and WSe₂, *ACS Nano*, 2013, vol. 7, no. 1, 2013, pp. 791-797.
103. C. Ataca, M. Topsakal, E. Aktürk and S. Ciraci, Stable, single-layer MX₂ transition-metal oxides and dichalcogenides in a honeycomb-like structure, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 33, 2011, pp. 16354-16361.
104. R. Kappera, D. Voiry, S. E. Yalcin, W. Jen, M. Acerce, S. Torrel, B. Branch, S. Lei, W. Chen, S. Najmaei, J. Lou, P. M. Ajayan, G. Gupta, A. D. Mohite and M. Chhowalla, Metallic 1T phase source/drain electrodes for field effect transistors from chemical vapor deposited MoS₂, *APL Materials*, vol. 2, no. 9, 2014, pp. 092516.
105. M. Shimakawa, K. Kawachi, S. Nishikawa, K. Hayashi, Structural stability of the 1T structure on transition-metal dichalcogenides, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 129, no. 2, 1997, pp. 242-249.
106. S. Das, H.-Y. Chen, A. V. Penumatcha and J. Appenzeller, High performance multilayer MoS₂ transistors with scandium contacts, *Nano Letters*, vol. 13, no. 1, 2013, pp. 100-105.
107. G.-H. Lee, X. Cui, Y. D. Kim, G. Arefe, X. Zhang, C.-H. Lee, F. Yell, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim and J. Hone, Highly stable, dual-gated MoS₂ transistors encapsulated by hexagonal boron nitride with gate-controllable contact, resistance, and threshold voltage, *ACS Nano*, vol. 9, no. 7, 2015, pp. 7019-7026.
108. A. Castellanos-Gomez, M. Poot, G. A. Steele, H. S. J. van der Zant, N. Agrait and Gabino Rubio-Bollinger, Elastic properties of freely suspended MoS₂ nanosheets, *Advanced Materials*, vol. 24, no. 6, 2012, pp. 772-775.
109. J. W. Suk, R. D. Piner, J. An and R. S. Ruoff, Mechanical Properties of monolayer graphene oxide, *ACS Nano*, vol. 4, no. 11, 2010, pp. 6557-6564.
110. D. Voiry, A. Goswami, R. Kappera, C. de Carvalho Castro e Silva, D. Kaplan, T. Fujita, M. Chen, T. Asefa and M. Chhowalla, Covalent functionalization of monolayered transition metal dichalcogenides by phase engineering, *Nature Chemistry*, vol. 7, 2015, pp. 45-49.

111. G. Eda, H. Yamaguchi, D. Voiry, T. Fujita, M. Chen and M. Chhowalla, Photoluminescence from chemically exfoliated MoS₂, *Nano Letters*, vol. 11, no. 12, 2011, pp. 5111-5116.
112. B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti and A. Kis, Single-layer MoS₂ transistors, *Nature Nanotechnology*, vol. 6, 2011, pp. 147-150.
113. R. Coehoorn, C. Haas and R. A. de Groot, Electronic structure of MoSe₂, MoS₂, and WSe₂. II. The nature of the optical band gaps, *Physical Review B*, vol. 35, no.12, 1987, pp. 6203-6206.
114. D. Voiry, M. Salehi, R. Silva, T. Fujita, M. Chen, T. Asefa, V. B. Shenoy, G. Eda and M. Chhowalla, Conducting MoS₂ nanosheets as catalysts for hydrogen evolution reaction, *Nano Letters*, vol. 13, no. 12, 2013, pp. 6222-6227.
115. M.-R. Gao, M. K.Y. Chan and Y. Sun, Edge-terminated molybdenum disulfide with a 9.4-Å interlayer spacing for electrochemical hydrogen production, *Nature Communications*, vol. 6, 2015, pp. 7493.
116. Z. Yan, L. Du and D. L. Phillips, Multilayer core-shell MoS₂/CdS nanorods with very high photocatalytic activity for hydrogen production under visible-light excitation and investigation of the photocatalytic mechanism by femtosecond transient absorption spectroscopy, *RSC Advances*, vol. 7 no. 88, 2017, pp. 55993-55999.
117. H. Li, G. Lu, Z. Yin, Q. He, H. Li, Q. Zhang, H. Zhang, Optical identification of single- and few-layer MoS₂ sheets, *Small*, vol. 8, no. 5, 2012, pp. 682-686.
118. C. Lee, H. Yan, L. E. Brus, T. F. Heinz, J. Hone and Sunmin Ryu, Anomalous lattice vibrations of single- and few-layer MoS₂, *ACS Nano* vol. 4, no. 5, 2010, pp. 2695-2700.
119. A. Castellanos-Gomez, M. Barkelid, A. M. Goossens, V. E. Calado, H. S. J. van der Zant, and G. A. Steele, Laser-thinning of MoS₂: on demand generation of a single-layer semiconductor, *Nano Letters*, vol. 12, no. 6, pp. 3187-3192.
120. M. B. Dines, Lithium intercalation via n-butyllithium of layered transition-metal dichalcogenides, *Materials Research Bulletin*, vol. 10, no. 4, 1975, pp. 287-291.
121. J. N. Coleman, M. Lotya, A. O'Neill, S. D. Bergin, P. J. King, U. Khan, K. Young, A. Gaucher, S. De, R. J. Smith, I. V. Shvets, S. K. Arora, G. Stanton, H.-Y. Kim, K. Lee, G. T. Kim, G. S. Duesberg, T. Hallam, J. J. Boland, J. J. Wang, J. F. Donegan, J. C. Grunlan, G. Moriarty, A. Shmeliov, R. J. Nicholls, J. M. Perkins, E. M. Grievson, K. Theuwissen, D. W. McComb, P. D. Nellist, V. Nicolosi, Two-

- dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials, *Science*, vol. 331, no. 6017, 2011, pp. 568-571.
122. R. J. Smith, P. J. King, M. Lotya, C. Wirtz, U. Khan, S. De, A. O'Neill, G. S. Duesberg, J. C. Grunlan, G. Moriarty, J. Chen, J. Wang, A. I. Minett, V. Nicolosi, J. N. Coleman, Large-scale exfoliation of inorganic layered compounds in aqueous surfactant solutions, *Advanced Materials*, vol. 23, no. 34, 2011, pp. 3944-3948.
123. S. P. Ogilvie, M. J. Large, G. Fratta, M. Meloni, R. Canton-Vitoria, N. Tagmatarchis, F. Massuyeau, C. P. Ewels, A. A. K. King and Alan B. Dalton, Considerations for spectroscopy of liquid-exfoliated 2D materials: emerging photoluminescence of N-methyl-2-pyrrolidone, *Scientific Reports*, vol. 7, 2017, pp. 16706.
124. G. Pagona, C. Bittencourt, R. Arenal, and N. Tagmatarchis, Exfoliated semiconducting pure 2H-MoS₂ and 2H-Ws₂ assisted by chlorosulfonic acid, *Chemical Communications*, vol. 51, no. 65, 2015, pp. 12950-12953.
125. K.-K. Liu, W. Zhang, Y.-H. Lee, Y.-C. Lin, M.-T. Chang, C.-Y. Su, C.-S. Chang, H. Li, Y. Shi, H. Zhang, C.-S. Lai and L.-J. Li, Growth of large-area and highly crystalline MoS₂ thin layers on insulating substrates, *Nano Letters*, vol. 12, no. 3, 2012, pp. 1538-1544.
126. Y.-H. Lee, X.-Q. Zhang, W. Zhang, M.-T. Chang, C.-T. Lin, K.-D. Chang, Y.-. Yu, J. T.-W. Wang, C.-S. Chang, L.-J. Li, T.-W. Lin, Synthesis of large-area MoS₂ atomic layers with chemical vapor deposition, *Advanced Materials*, vol. 24, no.7, 2012, pp. 2320-2325.
127. Y. Zhan, Z. Liu, S. Najmaei, P. M. Ajayan and J. Lou, Large-area vapor-phase growth and characterization of MoS₂ atomic layers on a SiO₂ substrate, *Small*, vol. 8, no. 7, 2012, pp. 966-971.
128. Y. Shi, W. Zhou, A.-Y. Lu, W. Fang, Y.-H. Lee, A. L. Hsu, S. M. Kim, K. K. Kim, H. Y. Yang, L.-J. Li, J.-C. Idrobo and J. Kong, Van der Waals epitaxy of MoS₂ layers using graphene as growth templates, *Nano Letters*, vol. 12, no. 6, 2012, pp. 2784-2791.
129. Y. Peng, Z. Meng, C. Zhong, J. Lu, W. Yu, Z. Yang and W. Qian Hydrothermal synthesis of MoS₂ and its pressure-related crystallization, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 159, no.1, 2001, pp. 170-173.
130. P. Yiya, M. Zhaoyu, Z. Chang, L. Jun, Y. Weichao, J. YunBo, Q. Yitai, Hydrothermal synthesis and characterization of single-molecular-layer MoS₂ and MoSe₂, *Chemistry Letters*, vol. 30, no. 8, 2001, pp. 772-773.

131. H. S. S. R. Matte, B. Plowman, R. Datta and C. N. R. Rao, Graphene analogues of layered metal selenides, *Dalton Transactions*, vol. 40, no. 40, 2011, pp. 10322-10325.
132. Y. Sun, F. Alimohammadi, D. Zhang and G. Guo, Enabling colloidal synthesis of edge-oriented MoS₂ with expanded interlayer spacing for enhanced HER catalysis, *Nano Letters*, vol. 17, no. 3, 2017, pp. 1963-1969.
133. M. Chatti, T. Gengenbach, R. King, L. Spiccia and A. N. Simonov, Vertically aligned interlayer expanded MoS₂ nanosheets on a carbon support for hydrogen evolution electrocatalysis, *Chemistry of Materials*, vol. 29 no. 7, 2017, pp. 3092-3099.
134. Y. Li, H. Wang, L. Xie, Y. Liang, G. Hong and Hongjie Dai, MoS₂ Nanoparticles grown on graphene: an advanced catalyst for the hydrogen evolution reaction, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, no. 19, 2011, pp. 7296-7299.
135. J. Choi, H. Zhang and J. H. Choi, Modulating optoelectronic properties of two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors by photoinduced charge transfer, *ACS Nano*, vol. 10, no. 1, 2016, pp. 1671-1680.
136. R. Canton-Vitoria, C. Stangel and N. Tagmatarchis, Electrostatic association of ammonium-functionalized layered-transition-metal dichalcogenides with an anionic porphyrin, *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 10, no. 28, 2018, pp. 23476-23480.
137. E. P. Nguyen, B. J. Carey, C. J. Harrison, P. Atkin, K. J. Berean, E. Della Gaspera, J. Zhen Ou, R. B. Kaner, K. Kalantar-zadeh and T. Daeneke, Excitation dependent bidirectional electron transfer in phthalocyanine-functionalised MoS₂ nanosheets, *Nanoscale*, vol. 8, no. 36, pp. 16276-16283.
138. S. Kaushik, U. K. Tiwari, S. S. Pal, R. K. Sinha, Rapid detection of Escherichia coli using fiber optic surface plasmon resonance immunosensor based on biofunctionalized Molybdenum disulfide (MoS₂) nanosheets, *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 126, 2019, pp. 501-509.
139. S. Bertolazzi, S. Bonacchi, G. Nan, A. Pershin, D. Beljonne and P. Samorì, Engineering chemically active defects in monolayer MoS₂ transistors via ion-beam irradiation and their healing via vapor deposition of alkanethiols, *Advanced Materials*, vol. 29, no. 18, pp. 1606760-1606767.
140. K. Cho, M. Min, T.-Y. Kim, H. Jeong, J. Pak, J.-K. Kim., J. Jang, S. J. Yun, Y. H. Lee, W.-Ki Hong and T. Lee, Electrical and optical characterization of MoS₂ with

- sulfur vacancy passivation by treatment with alkanethiol molecules, *ACS Nano*, vol. 9, no. 8, 2015, pp. 8044-8053.
141. X.Chen and A. R. McDonald, Functionalization of two-dimensional transition-metal dichalcogenides, *Advanced Materials*, vol. 28, no. 27, 2016, pp. 5738-5746.
142. S. S. Chou, M. De, J. Kim, S. Byun, C. Dykstra, J. Yu, J. Huang and V. P. Dravid, Ligand conjugation of chemically exfoliated MoS₂, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, no. 12, 2013, pp. 4584-4587.
143. X. Chen, N. C. Berner, C. Backes, G. S. Duesberg, A. R. McDonald, Functionalization of two-dimensional MoS₂: on the reaction between MoS₂ and organic thiols, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 55, no. 19, 2016, pp. 5803-5808.
144. P. Vishnoi, A. Sampath, U. V. Waghmare and C. N. R. Rao, Covalent functionalization of nanosheets of MoS₂ and MoSe₂ by substituted benzenes and other organic molecules, *Chemistry -A European Journal*, vol. 23, no. 4, 2017, pp. 886-895.
145. K. C. Knirsch, N. C. Berner, H. C. Nerl, C. S. Cucinotta, Z. Gholamvand, N. McEvoy, Z. Wang, I. Abramovic, P. Vecera, M. Halik, S. Sanvito, G. S. Duesberg, V. Nicolosi, F. Hauke, A. Hirsch, J. N. Coleman and C. Backes, Basal-plane functionalization of chemically exfoliated molybdenum disulfide by diazonium Salts, *ACS Nano*, vol. 9, no. 6, 2015, pp. 6018-6030.
146. C. Backes, N. C. Berner, X. Chen, P. Lafargue, P. LaPlace, M. Freeley, G. S. Duesberg, J. N. Coleman, A. R. McDonald, Functionalization of liquid-exfoliated two-dimensional 2H-MoS₂, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 54, no. 9, 2015, pp. 2638-2642.
147. R. Canton-Vitoria, Y. Sayed-Ahmad-Baraza, M. Pelaez-Fernandez, R. Arenal, C. Bittencourt, C. P. Ewels and N. Tagmatarchis, Functionalization of MoS₂ with 1,2-dithiolanes: toward donor-acceptor nanohybrids for energy conversion, *NPJ 2D Materials and Applications*, vol. 1, 2017, pp.13
148. D. Jariwala, V. K. Sangwan, L. J. Lauhon, T. J. Marks and Mark C. Hersam, Emerging Device Applications for semiconducting two-dimensional transition metal dichalcogenides, *ACS Nano*, vol. 8, no. 2, 2014, pp. 1102-1120.
149. M.-L. Tsai, S.-H. Su, J.-K. Chang, D.-S. Tsai, C.-H. Chen, C.-I Wu, L.-J. Li, L.-J. Chen and J.-H. He, Monolayer MoS₂ heterojunction solar cells, *ACS Nano*, vol. 8, no. 8, 2014, pp 8317-8322.

150. S. Barua, H. S. Dutta, S. Gogoi, R. Devi and R. Khan, Nanostructured MoS₂-based advanced biosensors: A Review, *ACS Applied Nano Materials*, vol. 1, no. 1, 2018, pp. 2-25.
151. T. Stephenson, Z. Li, B. Olsenab and D. Mitlin, Lithium ion battery applications of molybdenum disulfide (MoS₂) nanocomposites, *Energy Environmental Science*, vol. 7, no. 1, 2014, pp. 209-231.
152. M. G. Walter, E.L. Warren, J. R. McKone, S. W. Boettcher, Q. Mi, E. A. Santori and N. S. Lewis, Sola water splitting cells, *Chemical Reviews*, vol. 110, no. 11, 2010, pp. 6446-6473.
153. J. Greeley, T. F. Jaramillo, J. Bonde, I. Chorkendorff and J. K. Nørskov, Computational high-throughput screening of electrocatalytic materials for hydrogen evolution, *Nature Materials*, vol. 5, 2006, pp. 909-913.
154. Y. Yan, B. Y. Xia, Z. Xu and X. Wang, Recent Development of molybdenum sulfides as advanced electrocatalysts for hydrogen evolution reaction, *ACS Catalysis*, vol. 4, no. 6, 2014, pp. 1693-1705.
155. F. Wang, T. A. Shifa, X. Zhan, Y. Huang, K. Liu, Z. Cheng, C. Jiangc and Jun He, Recent advances in transition-metal dichalcogenide based nanomaterials for water splitting, *Nanoscale*, vol. 7, no. 47, 2015, pp. 19764-19788.
156. J. Kibsgaard, Z. Chen, B. N. Reinecke and T. F. Jaramillo, Engineering the surface structure of MoS₂ to preferentially expose active edge sites for electrocatalysis, *Nature Materials*, vol. 11, 2012, pp. 963-969.
157. J. Yanga and H. S. Shin, Recent advances in layered transition metal dichalcogenides for hydrogen evolution reaction, *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, no. 17, 2014, pp. 5979-5985.
158. L. Jia, D.-H. Wang, Y.-X. Huang, A.-W. Xu and H.-Q. Yu, Highly Durable N-doped graphene/CdS nanocomposites with enhanced photocatalytic hydrogen evolution from water under visible light irradiation, *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 23, 2011, pp. 11466-11473.
159. M.-Y. Li, C.-H. Chen, Y. Shi, L.-J. Li, Heterostructures based on two-dimensional layered materials and their potential applications, *Materials Today*, vol. 19, no. 6, pp. 32-335.
160. W. J. Yu, Y. Liu, H. Zhou, A. Yin, Z. Li, Y. Huang and X. Duan, Highly efficient gate-tunable photocurrent generation in vertical heterostructures of layered materials, *Nature Nanotechnology*, vol. 8, no. 12, 2013, pp. 952-958.

161. T. Heine, Transition Metal Chalcogenides: Ultrathin inorganic materials with tunable, electronic properties, *Accounts of Chemical Research*, vol. 48, no. 1, 2015, pp. 65-72.
162. G. Pagona, C. Bittencourt, R. Arenal and N. Tagmatarchis, Exfoliated semiconducting pure 2H-MoS₂ and 2H-Ws₂ assisted by chlorosulfonic acid, *Chemical Communications*, vol. 51, no. 65, 2015, pp. 12950-12953.
163. Y. Yao, L. Tolentino, Z. Yang, X. Song, W. Zhang, Y. Chen, C. Wong, High-concentration aqueous dispersions of MoS₂, *Advanced Functional Materials*, vol. 23, no. 28, 2013, pp. 3577-3583.
164. J. Zheng, H. Zhang, S. Dong, Y. Liu, C. T. Nai, H. S. Shin, H. Y. Jeong, B. Liu and K. P. Loh, High yield exfoliation of two-dimensional chalcogenides using sodium naphthalenide, *Nature Communications*, vol. 5, 2014, pp. 2995.
165. R. Ganatra and Q. Zhang, Few-Layer MoS₂: A promising layered semiconductor, *ACS Nano*, vol. 8, no. 5, 2014, pp. 4074-4099.
166. R. Lv, J. A. Robinson, R. E. Schaak, D. Sun, Y. Sun, T. E. Mallouk and M. Terrones, Transition metal dichalcogenides and beyond: synthesis, properties, and applications of single- and few-layer nanosheets. *Accounts of Chemical Research*, 2015, vol. 48, no. 1, pp. 56-64.
167. G. Zhang, H. Liu, J. Qu, J. Li, Two-dimensional layered MoS₂: rational design, properties and electrochemical applications, *Energy and environmental Science*, vol. 9, no. 4, 2016, pp. 1190-1209.
168. X. Huang, Z. Zeng, H. Zhang, Metal dichalcogenide nanosheets: preparation, properties and applications, *Chemical Society Reviews*, vol. 42, no. 5, 2013, pp. 1934-1946.
169. M. Pumera, Z. Sofer, A. Ambrosi, Layered Transition Metal dichalcogenides for electrochemical energy generation and storage, *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, no. 24, 2014, pp. 8981-8987.
170. W. Choi, N. Choudhary, G.H. Han, J. Park, D. Akinwande, Y. H. Lee, Recent development of two-dimensional transition metal dichalcogenides and their applications, *Materials Today*, vol. 20, no. 3, 2017, pp. 116-130.
171. D. K. Perivoliotis and N. Tagmatarchis, Recent advancements in metal-based hybrid electrocatalysts supported on graphene and related 2D materials for the oxygen reduction reaction, *Carbon*, vol. 118, 2017, pp. 493-510.

172. S. Rowley-Neale, C. Foster, G. Smith, D. Brownson, C .E. Banks, Mass-producible 2D-MoSe₂ bulk modified screen-printed electrodes provide significant electrocatalytic performances towards the hydrogen evolution reaction, *Sustainable Energy Fuels*, vol. 1, no. 1, 2017, pp. 74-83.
173. R. Lv, J. A. Robinson, R. E. Schaak, D. Sun, Y. Sun, T. E. Mallouk and M. Terrones, Transition metal dichalcogenides and beyond: synthesis, properties, and applications of single- and few-layer nanosheets. *Accounts of Chemical Research*, 2015, vol. 48, no. 1, pp. 56-64.
174. L. Zhou, B. He, Y. Yang Y. He, Facile approach to surface functionalized MoS₂ Nanosheets, *RSC Advances*, vol. 4, no.21, 2014, pp. 32570-32578.
175. E. P. Nguyen, B.J. Carey, J. Z. Ou, J. van Embden, E. Della Gaspera, A.F. Chrimes, M. J. S. Spencer, S. Zhuiykov, K. Kalantan-zadeh, T. Daeneke, Electronic tuning of 2D MoS₂ through surface functionalization, *Advanced Materials*, vol. 27, no 40, 2015, pp. 6225-6229.
176. J. Shen, Y. Pei, P. Dong, J. Ji, Z. Cui, J. Yuan, R. Baines, P.M. Ajayan, M. Yen, Layer-by-layer self-assembly of polyelectrolyte functionalized MoS₂ nanosheets, *Nanoscale*, vol. 8, no. 18, 2016, pp. 9641-9647.
177. C. R. Ryder, J. D. Wood, S. A. Wells and M. C. Hersam, Chemically tailoring semiconducting two-dimensional transition metal dichalcogenides and black phosphorus. *ACS Nano*, vol. 10, no. 4, 2016, pp. 3900-3917.
178. L. Sygellou, G. Paterakis, C. Galiotis, and D. Tasis, Work function tuning of reduced graphene oxide thin films, *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 1, 2016, pp. 281-290.
179. L. Vallan, R. Canton-Vitoria, H. B. Gobeze, Y. Jang, R. Arenal, A. M. Benito, W. K. Maser, F D'Souza and N. Tagmatarchis, Interfacing transition metal dichalcogenides with carbon nanodots for managing photoinduced energy and charge-transfer processes, *Journal of the American Society*, vol. 140, no. 41, 2018, pp. 13488-13496.
180. J. T. Margraf, F. Lodermeier, V. Strauss, P. Haines, J. Walter, W. Peukert, R. D. Costa, T. Clark and D. M. Guldi, Using carbon nanodots as inexpensive and environmentally friendly sensitizers in mesoscopic solar cells, *Nanoscale Horizons*, vol. 1, no. 3, 2016, pp. 220-226.
181. B. C. M. Martindale, E. Joliat, C. Bachmann, R. Alberto, E. Reisner, Clean donor oxidation enhances the H₂ Evolution activity of a carbon quantum dot-

- molecular catalyst photosystem, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 55, no. 32, 2016, pp. 9402-9406.
182. K. K. R. Datta, G. Qi, R. Zboril and E. P. Giannelis, Yellow emitting carbon dots with superior colloidal, thermal, and photochemical stabilities, *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 4, no. 41, 2016, pp. 9798-9803.
183. J. Gu, D. Hu, J. Huang, X. Huang, Q. Zhang, X. Jia and K. Xi, One-pot synthesis and control of aqueous soluble and organic soluble carbon dots from a designable waterborne polyurethane emulsion, *Nanoscale*, vol. 8, no. 7, 2016, pp. 3973-3981.
184. J. Zhang and S.-H. Yu, Carbon dots: large-scale synthesis, sensing and bioimaging, *Materials Today*, vol. 19, no. 7, 2016, pp. 382-393.
185. S. N. Baker and G. A. Baker, Luminescent carbon nanodots: emerging nanolights, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 49, no. 38, 2010, pp. 6726-6744.
186. R. Das, R. Bandyopadhyay and P. Pramanik, Carbon quantum dots from natural resource: A review. *Materials Today Chemistry*, vol. 8, no. pp. 96-109.
187. B. Mahler, V. Hoepfner, K. Liao, G.A. Ozin, Colloidal synthesis of 1T-WS₂ and 2H-WS₂ nanosheets: applications for photocatalytic hydrogen evolution, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 136, no. 40, 2014, pp. 14121-14127.
188. C. Altavilla, M. Sarno, P. Ciambelli, Novel wet chemistry approach for the synthesis of hybrid 2D free-floating single or multilayer nanosheets of MS₂@Oleylamine (M=Mo, W), *Chemistry of Materials*, vol. 23, no. 17, 2011, pp. 3879-3885.
189. Y. Ling, Z. Yang, Q. Zhang, Y. Zhang, W. Cai and H. Cheng, A self-template synthesis of defect-rich WS₂ as a highly efficient electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction, *Chemical Communications*, vol. 54, no. 21, 2018, pp. 2631-2634.
190. E. E. Benson, H. Zhang, S. A. Schuman, S. U. Nanayakkara, N. D. Bronstein, S. Ferrere, J. L. Blackburn and E. M. Miller, Balancing the hydrogen evolution reaction, surface energetics, and stability of metallic MoS₂ nanosheets via covalent functionalization, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 140, no. 1, 2018, pp 441-450.
191. R. Canton-Vitoria, L. Vallan, E. Urriolabeitia, A. M. Benito, W. K. Maser and N. Tagmatarchis, Electronic interactions in illuminated carbon Dot/MoS₂ ensembles

- and electrocatalytic activity towards hydrogen evolution, *Chemistry -A European Journal*, vol. 24, no. 41, 2018, pp. 10468-10474.
192. M.-R. Gao, M. K. Y. Chan and Y. Sun, Edge-terminated molybdenum disulfide with a 9.4-Å interlayer spacing for electrochemical hydrogen production, *Nature Communications*, vol. 6, 2015, pp. 7493.
193. X. Chia, A. Y. S. Eng, A. Ambrosi, S. M. Tan and M. Pumera, Electrochemistry of Nanostructured layered transition-Metal dichalcogenides, *Chemical Reviews*, vol. 115, no. 21, 2015, pp. 11941-11966.
194. D. Voiry, J. Yang and M. Chhowalla, Recent strategies for improving the catalytic activity of 2D TMD nanosheets toward the hydrogen evolution reaction, *Advanced Materials*, vol. 28, no. 29, 2016, pp. 6197-6206.
195. T. F. Jaramillo, K. P. Jorgensen, J. Bonde, J. H. Nielsen, S. Horch, and I. Chorkendorff, Identification of active edge sites for electrochemical H₂ evolution from MoS₂ nanocatalysts, *Science*, vol. 317, no. 5834 2007, pp. 100-102.
196. Y. Yang, H. Fei, G. Ruan, C. Xiang and J. M. Tour, Edge-oriented MoS₂ nanoporous films as flexible electrodes for hydrogen evolution reactions and supercapacitor devices. *Advanced Materials*, vol. 26, no. 48, 2014, pp. 8163-8168.
197. B. Guo, K. Yu, H. Li, H. Song, Y. Zhang, X. Lei, H. Fu, Y. Tan and Z. Zhu, Hollow structured micro/Nano MoS₂ spheres for High electrocatalytic activity hydrogen evolution reaction, *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 8, no. 8, 2016, pp. 5517-5525.
198. H. Li, H. Wu, S. Yuan and H. Qian, Synthesis and characterization of vertically standing MoS₂ nanosheets, *Scientific Reports*, vol. 6, 2016, pp. 21171.
199. G. Ye, Y. Gong, J. Lin, B. Li, Y. He, S. T. Pantelides, W. Zhou, R. Vajtai, and P. M. Ajayan, Defects engineered monolayer MoS₂ for improved hydrogen evolution reaction, *Nano Letters*, vol. 16, no. 2, 2016, pp. 1097-1103.
200. J. Xie, H. Zhang, S. Li, R. Wang, X. Sun, M. Zhou, J. Zhou, X. W. Lou and Y. Xie, Defect-rich MoS₂ ultrathin nanosheets with additional active edge sites for enhanced electrocatalytic hydrogen evolution, *Advanced Materials*, vol. 25, no. 40, 2013, pp. 5807-5813.
201. K. D. Rasamani, F. Alimohammadi, and Y. Sun, Interlayer-expanded MoS₂, *Materials Today*, vol. 20, no. 2, 2017, pp. 83-91.
202. Y. Ji, Q. Wei and Y. Sun, Superior capacitive performance enabled by edge-oriented and interlayer-expanded MoS₂ nanosheets anchored on reduced

- graphene oxide sheets, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 57, no. 13, 2018, pp. 4571-4576.
203. L. Liao, J. Zhu, X. Bian, L. Zhu, M. D. Scanlon, H. H. Girault and B. Liu, 2013, MoS₂ formed on mesoporous graphene as a highly active catalyst for hydrogen evolution, *Advanced Functional Materials*, vol. 23, no. 42, 2013, pp. 5326-5333.
204. L. Yang, W. Zhou, J. Lu, D. Hou, Y. Ke, G. Li, Z. Tang, X. Kang, and S. Chen, Hierarchical spheres constructed by defect-rich MoS₂/carbon nanosheets for efficient electrocatalytic hydrogen evolution *Nano Energy*, vol. 22, 2016, pp. 490-498.
205. Y. Jieun, V. Damien, A. S. Joon, K. Dongwoo, K. A. Young, C. Manish and S. H. Suk, Two-dimensional hybrid nanosheets of tungsten disulfide and reduced graphene oxide as catalysts for enhanced hydrogen evolution, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 52, no. 51, 2013, pp. 13751-13754.
206. X. Zheng, J. Xu, K. Yan, H. Wang, Z. Wang, and S. Yang, Space-confined growth of MoS₂ nanosheets within graphite: the layered hybrid of MoS₂ and graphene as an active catalyst for hydrogen evolution reaction, *Chemistry of Materials*, vol. 26, no. 7, 2014, pp. 2344-2353.
207. E. G. S. Firmiano, M. A. L. Cordeiro, A. C. Rabelo, C. J. Dalmaschio, A. N. Pinheiro, E. C. Pereira and E. R. Leite, Graphene oxide as a highly selective substrate to synthesize a layered MoS₂ hybrid electrocatalyst, *Chemical Communications*, vol. 48, no. 62, 2012, pp. 7687-7689.
208. H. Dong, C. Liu, H. Ye, L. Hu, B. Fugetsu, W. Dai, Y. Cao, X. Qi, H. Lu and X. Zhang, Three-dimensional nitrogen-doped graphene supported molybdenum disulfide nanoparticles as an advanced catalyst for hydrogen evolution reaction, *Scientific Reports*, vol. 5, 2015, pp. 17542.
209. Y. J. Tang, Y. Wang, X. L. Wang, S. L. Li, W. Huang, L. Z. Dong, C. H. Liu, Y. F. Li and Y. Q. Lan, Molybdenum disulfide/nitrogen-doped reduced graphene oxide nanocomposite with enlarged interlayer spacing for electrocatalytic hydrogen evolution, *Advanced energy materials*, vol. 6, no. 12, 2016, pp. 1600116.
210. P. H. Ling, and M. Pumera, p-Element-doped graphene: heteroatoms for electrochemical enhancement, *ChemElectroChem*, vol. 2, no.2, 2015, pp. 190-199.
211. I.-Y. Jeon, S. Zhang, L. Zhang, H. -J. Choi, J. -M. Seo, Z. Xia, L. Dai, and J.-B. Baek, Edge-selectively sulfurized graphene nanoplatelets as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction: the electron spin effect, *Advanced Materials*, vol. 25, no. 42, 2013, pp. 6138-6145.

212. X. Wang, G. Sun, P. Routh, D-H. Kim, W. Huang and P. Chen, Heteroatom-doped graphene materials: syntheses, properties and applications, *Chemical Society Reviews*, vol. 43, no. 20, 2014, pp. 7067-7098.
213. A.Kagkoura, T. Sentoukas, Y. Nakanishi, H. Shinohara, S. Pispas and N. Tagmatarchis, Bottom-up microwave-assisted preparation of poly(methacrylic acid)-MoS₂ hybrid material, *Chemical Physics Letters*, vol. 716, 2019, pp. 1-5.
214. Y. Zhang, W. Gu, J. Zhao, Z. Qin, A Facile, efficient and “green” route to pH-responsive crosslinked poly(methacrylic Acid) nanoparticles, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 531, 2017, pp. 1-8.
215. A. P. Nayak, T. Pandey, D. Voiry, J. Liu, S. T. Moran, A. Sharma, C. Tan, C.-H. Chen, L.-J. Li, M. Chhowalla, J.-F. Lin, A. K. Singh and D. Akinwande, Pressure-dependent optical and vibrational properties of monolayer molybdenum disulfide, *Nano Letters*, vol. 15, no. 1, 2015, pp. 346-353.
216. S. Jimenez Sandoval, D. Yang, R. F. Frindt, J. C. Irwin, Raman study and lattice dynamics of single molecular layers of MoS₂, *Physical Review B*, vol. 44, no. 8, 1991, pp. 3955-3962.
217. C. Fernyhough, A.J. Ryan, G. Battaglia, pH controlled assembly of a polybutadiene-poly(Methacrylic Acid) copolymer in water: packing considerations and kinetic limitations, *Soft Matter*, vol. 5, no.8, 2009, pp. 1674-1682.
218. B. Liu, E. Yan, X. Zhang, X. Yang, F. Bai, A general method for the synthesis of monodisperse hollow inorganic- organic hybrid Microspheres with interior functionalized poly(methacrylic acid) shells, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 369, no. 1, 2012, pp. 144-153.
219. A. Kagkoura, I. Tzanidis, V. Dracopoulos, N. Tagmatarchis and D. Tasis, Template synthesis of defect-rich MoS₂-based assemblies as electrocatalytic platforms for hydrogen evolution reaction, *Chemical Communications*, vol. 55, no. 14, 2019, pp. 2078-2081.
220. K. S. Andrikopoulos, G. Bounos, D. Tasis, L. Sygellou, V. Drakopoulos, and G. A. Voyiatzis, The effect of thermal reduction on the water vapor permeation in graphene oxide membranes, *Advanced Materials Interfaces*, vol. 1, no. 8, 2014, pp.1400250.
221. X. Chia, A. Y. S. Eng, A. Ambrosi, S. M. Tan and M. Pumera, Electrochemistry of nanostructured layered transition-Metal dichalcogenides, *Chemical Reviews*, vol. 115, no. 21, 2015, pp. 11941-11966.

222. C.-H. Lin, C.-H. Tsai, F.-G. Tseng, Y.-Y. Yu, H.-C. Wu and C.-K. Hsieh, Low-temperature thermally reduced molybdenum disulfide as a Pt-free counter electrode for dye-sensitized solar cells, *Nanoscale Research Letters*, vol. 10, no. 1, 2015, pp. 446.
223. L. Sygellou, G. Paterakis, C. Galiotis, and D. Tasis, Work function tuning of reduced graphene oxide thin films, *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 1, 2016, pp. 281-290.
224. Y. Zhang, H.-L. Ma, Q. Zhang, J. Peng J. Li, M. Zhai and Z.-Z. Yu, Facile synthesis of well-dispersed graphene by γ -ray induced reduction of graphene oxide, *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, no. 26, 2012, pp. 13064-13069.
225. B. E. Conway and B. V. Tilak, Interfacial processes involving electrocatalytic evolution and oxidation of H_2 , and the role of chemisorbed H, *Electrochimica Acta*, vol. 47, no. 22-23, 2002, pp. 3571-3594.
226. F. Shong and H. Hu, Exfoliation of layered double hydroxides for enhanced oxygen evolution catalysis, Exfoliation of layered double hydroxides for enhanced oxygen evolution catalysis, *Nature Communications*, vol. 5, 2014, pp. 4477.
227. B. You, N. Jiang, M. Sheng, W. Bhushan and Y. Sun, Hierarchically porous urchin-like Ni_2P superstructures supported on nickel foam as efficient bifunctional electrocatalysts for overall water splitting, *ACS Catalysis*, 2016, 6, 714-721.
228. A. Kagkoura, M. Pelaez-Fernandez, R. Arenal and N. Tagmatarchis, Sulfur-doped graphene/transition metal dichalcogenide heterostructured hybrids with electrocatalytic activity toward the hydrogen evolution reaction, *Nanoscale Advances*, vol. 1, no. 4, 2019, pp. 1489-1496.
229. D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu and J. M. Tour, Improved synthesis of graphene oxide, *ACS Nano*, vol. 4, no. 8, pp. 4806-4814.
230. D. K. Perivoliotis, Y. Sato, K. Suenaga and N. Tagmatarchis, Sulfur-doped graphene-supported nickel-core palladium-shell nanoparticles as efficient oxygen reduction and methanol oxidation Electrocatalyst, *ACS Applied Energy Materials*, 2018, vol. 1, no. 8, pp. 3869-3880.
231. H. Liu, Y. Liu and D. Zhu, Chemical doping of graphene, *Journal of Materials, Chemistry*, vol. 21, no. 10, 2011, pp. 3335-3345.
232. H. Li, Q. Zhang, C. C. R. Yap, B. K. Tay, T. H. T. Edwin, A. Olivier and D. Baillargeat, From bulk to monolayer MoS_2 : evolution of Raman scattering, *Advanced Functional Materials*, 2012, vol. 22, no. 7, pp. 1385-1390.

233. S.-L. Li, H. Miyazaki, H. Song, H. Kuramochi, S. Nakaharai and K. Tsukagoshi, Quantitative Raman spectrum and reliable thickness identification for atomic layers on insulating substrates, *ACS Nano*, 2012, vol. 6, no. 8, 2012, pp. 7381-7388.
234. H. Terrones, E. D. Corro, S. Feng, J. M. Poumirol, D. Rhodes, D. Smirnov, N. R. Pradhan, Z. Lin, M. A. T. Nguyen, A. L. Elías, T. E. Mallouk, L. Balicas, M. A. Pimenta and M. Terrones, New first order Raman-active modes in few layered transition metal dichalcogenides, *Scientific Reports*, vol. 4, 2014, pp. 4215.
235. A. Stergiou and N. Tagmatarchis, Molecular functionalization of 2D MoS₂ nanosheets, *Chemistry*, vol. 24, no. 69, 2018, pp. 18246-18257.
236. R. Canton-Vitoria, E. Istif, J. Hernández-Ferrer, E. Urriolabeitia, A. M. Benito, W. K. Maser and N. Tagmatarchis, Integrating water-soluble polythiophene with transition-metal dichalcogenides for managing photoinduced processes, *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 11, no. 6, 2019, pp. 5947-5956.
237. S. Kundu and A. Patra, Nanoscale strategies for light harvesting, *Chemical Reviews*, vol. 117, no. 2, 2017, pp. 712-757.
238. R. S. Selinsky, Q. Ding, M. S. Faber, J. C. Wright and S. Jin, Quantum dot nanoscale heterostructures for solar energy conversion, *Chemical Society Reviews*, vol. 42, no. 7, 2013, pp. 2963-2985.
239. G. H. Carey, A. L. Abdelhady, Z. Ning, S. M. Thon, O. M. Bakr, and E. H. Sargent, Colloidal quantum dot solar cells, *Chemical Society Reviews*, vol. 115, no. 23, 2015, pp. 12732-12763.
240. Y. Liu, Y. Yu and W. Zhang, MoS₂/CdS heterojunction with high photoelectrochemical activity for H₂ evolution under visible light: the role of MoS₂, *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 25, 2013, pp. 12949-12957.
241. B. Han, S. Liu, N. Zhang, Y. Xu, Z. Tang, One-dimensional CdS@MoS₂ core-shell nanowires for boosted photocatalytic hydrogen evolution under visible light, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 202, 2017, pp. 298-304.
242. X. Zong, H. J. Yan, G. P. Wu, G. J. Ma, F. Y. Wen, L. Wang and C. Li, Enhancement of photocatalytic H₂ evolution on CdS by loading MoS₂ as cocatalyst under visible light irradiation, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, no. 23, 2008, pp. 7176-7177.
243. X. Zong, G. P. Wu, H. J. Yan, G. J. Ma, J. Y. Shi, F. Y. Wen, L. Wang, C. Li, Photocatalytic H₂ evolution on MoS₂/CdS catalysts under visible light irradiation, *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 4, 2010, pp. 1963-1968.

244. W. Gu, F. Yang, C. Wu, Y. Zhang, M. Shi, X. Ma, Fabrication and investigation of the optoelectrical properties of MoS₂/CdS heterojunction solar cells, *Nanoscale Research Letters*, vol. 9, no.1, 2014, pp. 662.
245. E. Istif, J. Hernandez-Ferrer, E. P. Urriolabeitia, A. Stergiou, N. Tagmatarchis, G. Fratta, M. J. Large, A. B. Dalton, A. M. Benito, W. K. Maser, Conjugated polymer nanoparticle-graphene oxide charge-transfer complexes, *Advanced Functional Materials*, vol. 28, no. 23, 2018, pp. 1707548.
246. S. Pan, H. Rao, I. Mora-Sero, J. Bisquert, X. Zhong, Quantum dot-sensitized solar cells, *Chemical Society Reviews*, vol. 47, no. 20, 2018, pp. 7659-7702.
247. E. Istif, A. Kagkoura, J. Hernandez-Ferrer, A. Stergiou, T. Skaltsas, R. Arenal, A. M. Benito, W. K. Maser and N. Tagmatarchis, Self-assembled core-shell CdTe/Poly(3-hexylthiophene) nanoensembles as novel donor-acceptor light-harvesting systems, *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 9, no. 51, 2017, pp. 44695-44703.
248. S. V. Kershaw, A. S. Sussha and A. L. Rogach, Narrow bandgap colloidal metal chalcogenide quantum dots: synthetic methods, heterostructures, assemblies, electronic and infrared optical properties, *Chemical Society Reviews*, vol. 42, no. 7, 2013, pp. 3033-3087.
249. Z. Zhuang, Q. Peng and Y. Li, Controlled Synthesis of Semiconductor Nanostructures in the Liquid Phase, *Chemical Society Reviews*, vol. 40, no. 11, 2011, pp. 5492-5513.
250. S. Yao, Z. Chen, F. Li, B. Xu, J. Song, L. Yan, G. Jin, S. Wen, C. Wang, B. Yang, and W. Tian, High-efficiency aqueous-solution-processed hybrid solar cells based on P3HT dots and CdTe nanocrystals, *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 7, no. 13, pp. 2015, pp. 7146-7152.
251. S. Ren, L. Chang, S. Lim, J. Zhao, M. Smith, N. Zhao, V. Bulović, M. Bawendi and S. Gradečak, Inorganic-organic hybrid solar cell: bridging quantum dots to conjugated polymer nanowires, *Nano Letters*, vol. 11, no. 9, 2011, pp. 3998-4002.
252. Y. Han, Y. Guo, Y. Chang, Y. Geng and Z. Su, Chain folding in poly(3-hexylthiophene) crystals, *Macromolecules*, vol. 47, no. 11, 2014, pp. 3708-3712.
253. K. N. Schwarz, S. B. Farley, T. A. Smith, K. P. Ghiggino, Charge generation and morphology in P3HT:PCBM nanoparticles prepared by mini-emulsion and reprecipitation methods, *Nanoscale*, vol. 7, no. 47, 2015, pp. 19899-19904.

254. K. Tremel and S. Ludwigs, *In P3HT revisited – from molecular scale to solar cell devices*, S. Ludwigs (eds), Springer: Berlin, Heidelberg, Germany, Chapter 2, 2014, pp 39–82.
255. G. Nagarjuna, M. Baghgar, J. A. Labastide, D. D. Algaier, M. D. Barnes and D. Venkataraman, Tuning aggregation of poly (3-hexylthiophene) within nanoparticles, *ACS Nano*, vol. 6, no. 12, 2012, pp. 10750-10758.
256. J. Pecher, S. Mecking, Nanoparticles of conjugated polymers, *Chemical Reviews*, vol. 110, no. 10, 2010, pp. 6260-6279.
257. D. Tuncel, H. V. Demir, Conjugated polymer nanoparticles, *Nanoscale*, vol. 2, no. 4, 2010, pp. 484-494.
258. S. Ulum, N. Holmes, M. Barr, A. L. D. Kilcoyne, B. B. Gong, X. Zhou, W. Belcher and P. Dastoor, The role of miscibility in polymer:fullerene nanoparticulate organic photovoltaic devices, *Nano Energy*, vol. 2, no. 5, 2013, pp. 897-905.
259. S. Chambon, C. Schatz, V. Sébire, B. Pavageau, G. Wantz and L. Hirsch, Organic semiconductor core-shell nanoparticles designed through successive solvent displacements, *Materials Horizons*, vol. 1, no. 4, 2014, pp. 431–438.
260. B. Jana, S. Bhattacharyya and A. Patra, Conjugated polymer P3HT-Au hybrid nanostructures for enhancing photocatalytic activity, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 17, no. 13, 2015, pp. 15392-15399.
261. T. Hasobe, A. S. D. Sandanayaka, T. Wada and Y. Araki, Fullerene-encapsulated porphyrin hexagonal nanorods. An anisotropic donor-acceptor composite for efficient photoinduced electron transfer and light energy conversion, *Chemical Communications*, vol. 0, no. 29, 2008, pp. 3372-3374.
262. A. S. D. Sandanayaka, T. Murakami and T. Hasobe, Preparation and photophysical and photoelectrochemical properties of supramolecular porphyrin nanorods structurally controlled by encapsulated fullerene derivatives, *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 42, 2009, pp. 18369-18378.
263. P. Kohn, Z. Rong, K. H. Scherer, A. Sepe, M. Sommer, P. Müller-Buschbaum, R. H. Friend, U. Steiner and S. Hüttner, Crystallization-induced 10-nm structure formation in P3HT/PCBM blends, *Macromolecules*, vol. 46, no. 10, 2013, pp. 4002-4013.
264. M. Baghgar and M. D. Barnes, Work function modification in P3HT H/J aggregate nanostructures revealed by Kelvin probe force microscopy and photoluminescence imaging, *ACS Nano*, vol. 9, no. 7, 2015, pp. 7105-7112.

265. E. T. Niles, J. D. Roehling, H. Yamagata, A. J. Wise, F. C. Spano, A. J. Moulé and J. K. Grey, J-aggregate behavior in poly-3-hexylthiophene nanofibers, *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 3, no. 2, 2012, pp. 259-263.
266. S. Sweetnam, K. R. Graham, G. O. Ngongang Ndjawa, T. Heumüller, J. A. Bartelt, T. M. Burke, W. Li, W. You, A. Amassian and M. D. McGehee, Characterization of the polymer energy landscape in polymer:fullerene bulk heterojunctions with pure and mixed phases. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 136, no. 40, 2014, pp. 14078-14088.
267. D. A. M. Egbe, L. H. Nguyen, B. Carbonnier, D. Mühlbacher and N. S. Sariciftci, Thiophene-containing poly(arylene-ethynylene)-altpoly(arylene-vinylene)s: synthesis, characterisation and optical properties, *Polymer*, vol. 46, no. 23, 2005, pp. 9585-9595.
268. M. Amelia, C. Lincheneau, S. Silvi and A. Credi, Electrochemical Properties of CdSe and CdTe quantum dots, *Chemical Society Reviews*, vol. 41, no. 17, 2012, pp. 5728-5743.
269. S. K. Poznyak, N. P. Osipovich, A. Shavel, D. V. Talapin, M. Gao, A. Eychmüller and N. Gaponik, Size-dependent electrochemical behavior of thiol-capped CdTe nanocrystals in aqueous solution, *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 3, 2005, pp. 1094-1100.
270. S. Trassati, The absolute electrode potential: an explanatory note, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 209, no. 2, 1986, pp. 417-428.
271. C. M. Cardona, W. Li, A. E. Kaifer, D. Stockdale and G. C. Bazan, Electrochemical considerations for determining absolute frontier orbital energy levels of conjugated polymers for solar cell applications, *Advanced Materials*, vol. 23, no. 20, 2011, pp. 2367-2371.
272. W.-W. Zhao, Z. Liu, S. Shan, W.-W. Zhang, J. Wang, Z.-Y. Ma, J.-J. Xu and H.-Y. Chen, Bismuthoxyiodide nanoflakes/titania nanotubes arrayed p-n heterojunction and its application for photoelectrochemical bioanalysis, *Scientific Reports*, vol. 4, 2014, pp. 4426.