

# **Grafeenioksidin pelkistys grafeenin kaltaiseksi materiaaliksi**

Pro Gradu -tutkielma  
Kari Karhunen  
Turun yliopisto  
Kemian laitos  
Materiaalikemian ja kemiallisen  
analyysin laboratorio  
2011

TURUN YLIOPISTO

Kemian laitos/Matemaattis-luonnontieteellinen tiedekunta

KARHUNEN, KARI: Grafeenioksidin pelkistys grafeenin kaltaiseksi materiaaliksi

Pro Gradu -tutkielma, 81 s. 2 liites.

Materiaalikemia

Helmikuu 2011

---

Grafeeni on tällä hetkellä yksi tutkituimmista materiaaleista ja sillä on paljon mahdollisia käyttötarkoituksia esimerkiksi nanoelektronikassa, sensoreissa, nanokomposiiteissa ja vetyvarastona. Tällä hetkellä tehokkaan valmistusmenetelmän puuttuminen kuitenkin on esteenä grafeenin hyödyntämiselle laajassa mittakaavassa. Yksi lupaavimmista grafeenin valmistusmenetelmistä tällä hetkellä on grafeenioksidin pelkistäminen. Tässä tutkielmassa oli tarkoitus tutustua grafeenioksidin pelkistysmenetelmiin ja vertailla niitä toisiinsa.

Työn kokeellisessa osassa oli tarkoituksena tutkia grafeenioksidin sähkökemiallista pelkistystä lähinnä *in situ* pintaherkistetyllä Raman-spektroskopiolla (SERS) ja pintaherkistetyllä vaimentuneeseen kokonaisheijastukseen perustuvalla IR-spektroskopiolla (ATR-SEIRAS). Työhön kuului myös SEIRAS-kennon ja -mittaussysteemin kehittäminen, koska Turun yliopistossa ei aikaisemmin ollut tehty SEIRAS-mittauksia.

Työssä onnistuttiin pelkistämään grafeenioksidikalvo sähkökemiallisesti ainakin osittain. Pelkistymisen havaittiin tapahtuvan välillä  $-0,3 \text{ V} - (-0,9) \text{ V}$  (vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) ja muutosten havaittiin olevan irreversiibeileitä. Työssä saatiin myös kehitettyä menetelmä SEIRAS-aktiivisen kultakalvon valmistamiseen Turun yliopistossa käytettävään kennoon ja selvitettyä toimiva mittaustapa. Työssä myös todettiin, että menetelmä sopii hyvin grafeenioksidin pelkistykseen seuraamiseen.

Avainsanat: Grafeenioksidi, grafeeni, SEIRAS,

# Sisällysluettelo

|   |           |
|---|-----------|
| Lyhenneluettelo.....                      | 3         |
| <b>1. Johdanto.....</b>                   | <b>4</b>  |
| <b>2. Grafeeni.....</b>                   | <b>6</b>  |
| 2.1 Ominaisuuksia.....                    | 6         |
| 2.1.1. Elektroniset ominaisuudet.....     | 7         |
| 2.1.2. Magneettiset ominaisuudet.....     | 8         |
| 2.2. Tutkimusmenetelmät.....              | 9         |
| 2.3. Sovelluksia.....                     | 10        |
| 2.3.1. Elektroniikka.....                 | 10        |
| 2.3.2. Sensorit.....                      | 11        |
| 2.3.3. Kaasuvarasto.....                  | 11        |
| 2.3.4. Aurinkokennot.....                 | 12        |
| <b>3. Grafeenioksidi.....</b>             | <b>12</b> |
| 3.1. Valmistus.....                       | 12        |
| 3.2. Rakenne.....                         | 14        |
| <b>4. Pelkistetty grafeenioksidi.....</b> | <b>16</b> |
| 4.1 Kemiaallinen pelkistys.....           | 18        |
| 4.1.1. Hydratsiini.....                   | 18        |
| 4.1.2. Natriumboorihydridi.....           | 23        |
| 4.1.3. Alkaliluuokset.....                | 26        |
| 4.1.4. Hydrokinonit.....                  | 27        |
| 4.1.5. Vetyplasma.....                    | 28        |
| 4.2. Terminen pelkistys.....              | 28        |
| 4.2.1. Solvoterminen pelkistys.....       | 35        |
| 4.2.2. Valoterminen pelkistys.....        | 39        |
| 4.3. Sähkökemiaallinen pelkistys.....     | 40        |
| 4.4. Valokatalyyttinen pelkistys.....     | 43        |
| 4.5. Yhteenveto.....                      | 46        |
| <b>5. Kokeellinen osa.....</b>            | <b>49</b> |
| 5.1. Johdanto.....                        | 49        |
| 5.2. Työn suoritus.....                   | 53        |
| 5.2.1. Yleistä.....                       | 53        |

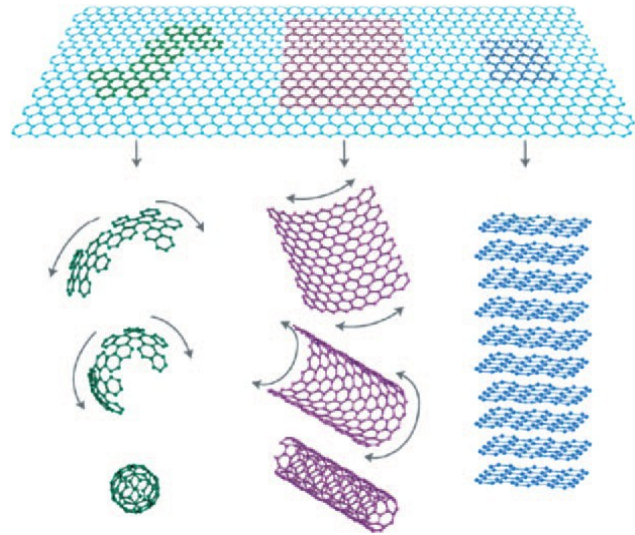
|  |           |
|--|-----------|
|  | 2         |
| 5.2.2. Grafeenioksidiliuoksen valmistus..... | 53        |
| 5.2.3. PM-IRRAS -mittaukset.....             | 54        |
| 5.2.4. SERS-mittaukset.....                  | 55        |
| 5.2.5. SEIRAS-mittaukset.....                | 56        |
| 5.2.5.1. Kvartsikidevaaka.....               | 56        |
| 5.2.6. Adsorptiomittaukset .....             | 57        |
| 5.2.7. Syklinen voltammetria.....            | 57        |
| 5.2.8. AFM-mittaukset.....                   | 57        |
| 5.3. Tulokset ja niiden tarkastelu.....      | 58        |
| 5.3.1. UV-VIS -spektroskopia.....            | 58        |
| 5.3.2. PM-IRRAS.....                         | 58        |
| 5.3.3. Syklinen voltammetria.....            | 60        |
| 5.3.4. Adsorptio.....                        | 61        |
| 5.3.5. AFM.....                              | 63        |
| 5.3.6. SERS.....                             | 64        |
| 5.3.7. SEIRAS.....                           | 68        |
| 5.3.7.1. SEIRAS-kenno.....                   | 68        |
| 5.3.7.2. Kultakalvon valmistus.....          | 70        |
| 5.3.7.3. SEIRAS-mittaukset.....              | 73        |
| <b>6. Johtopäätökset.....</b>                | <b>76</b> |
| <b>7. Kirjallisuusviitteet.....</b>          | <b>77</b> |

## Lyhenneluettelo

|                                 |   |
|---------------------------------|---|
| GN                              | grafeeni  |
| 2D                              | kaksidimensionaalinen   |
| GO                              | grafeenioksidi  |
| CVD                             | kemiallinen höyrypäällystys   |
| RGO                             | pelkistetty grafeenioksidi  |
| AFM                             | atomivoimamikroskopia   |
| NMR                             | ydinmagneettinen resonanssispektroskopia                                |
| XPS                             | röntgenfotoelektronispektrosopia  |
| TGA                             | termogravimetrinen analyysi   |
| SEM                             | pyyhkäisyelektronimikroskopia   |
| TEM                             | transmissioelektronimikroskopia   |
| XRD                             | röntgendiffraktio   |
| DMF                             | dimetyyliformamidi  |
| DMSO                            | dimetyylisulfoksidi   |
| Ag/AgCl-elektrodi               | hopea/hopeakloridi -elektrodi   |
| SCE-elektrodi                   | kalomelielektrodi   |
| SERS                            | pintaherkistetty Raman-spektroskopia                                    |
| SEIRAS                          | pintaherkistetty IR-spektroskopia                                       |
| MEA                             | merkptoetyyliamiini   |
| PM-IRRAS                        | polarisaatiomoduloitu infrapunaheijastusabsorptiospektroskopia          |
| Hg/HgSO <sub>4</sub> -elektrodi | elohopea/elohopeasulfaatti -elektrodi                                   |
| ODM                             | oktadekyylimerkaptaani  |
| L <sub>a</sub>                  | Sp <sup>2</sup> -hybridisoituneen hiilialueen keskimääräinen halkaisija |
| D/G-suhde                       | Raman-spektrin D-piikin intensiteetti jaettuna G-piikin intensiteetillä |

# 1. Johdanto

Grafeeni (GN) on nykyään yksi tutkituimmista materiaaleista. Se on kaksiulotteinen (2D) materiaali, joka muodostuu kuusiatomisia renkaita muodostavista  $sp^2$ -hybridisoituneista hiiliatomeista.<sup>1</sup> Sen voi siis ajatella olevan grafiitista irrotettu yksittäinen kerros tai avattu hiilinanoputki tai fullereeni. Vaikka muiden muotojen voi siis ajatella koostuvan GN-levyistä, grafeenin ominaisuudet eroavat muiden muotojen ominaisuuksista. GN:n kaasua adsorptio-ominaisuudet, magneettiset, sähköiset, termiset ja mekaaniset ominaisuudet sekä erinomaiset elektroniset ominaisuudet mahdollistavat sille paljon käyttötarkoituksia esimerkiksi nanoelektronikassa, sensoreissa, nanokomposiiteissa, akuissa, superkondensaattoreissa, aurinkokennoissa ja vetyvarastoina.<sup>1,2</sup>



Kuva 1. Grafiitin, fullereenien ja hiilinanoputkien voi ajatella koostuvan grafeenista.<sup>2</sup>

GN:a valmistettiin ensimmäisen kerran vuonna 2004 mekaanisella menetelmällä, jossa käytettiin teippiä irrottamaan kerroksia grafiitista.<sup>3</sup> Teippi painettiin grafiittijauheeseen, jolloin teippiin tarttui grafiittia. Tämän jälkeen teippi painettiin substraattiin, jolloin osa teippiin tarttuneesta grafiitista tarttui substraatin pintaan. Vaikka alun perin teippiin tarttui paljon yksittäistä kerrosta paksumpi kerros grafiittia, riittävän monen toiston jälkeen substraattiin kiinni jäävä materiaali oli osittain yksikerroksista grafeenia.<sup>2,4,5</sup> Mekaanisella kerrosten irrotuksella voidaan valmistaa laadukkaita yksi- ja kaksikerroksisia GN-levyjä, jotka sopivat hyvin laboratoriotesteihin, mutta menetelmä on hidas eikä sitä voi muuntaa teollisuuteen sopivaksi laajan mittakaavan valmistusmenetelmäksi.<sup>1</sup> Tämän vuoksi

vaihtoehtoisia tapoja valmistaa GN:a on tutkittu paljon viimeaikoina. Menetelmällä pitäisi pystyä valmistamaan laadukkaita 2D-rakenteita, jotta varauksenkantajien liikkuvuus ei kärsisi, ja menetelmän pitäisi mahdollistaa eri paksuisten rakenteiden valmistaminen eri käyttötarkoituksiin.<sup>4</sup>

Lupaavimmat suuren mittakaavan valmistuksen mahdollistavat valmistusmenetelmät ovat tällä hetkellä grafiitista valmistetun grafeenioksidin (GO) pelkistäminen, epitaksiaalinen kasvatus ja kemiallinen höyrypäälystys (CVD).<sup>1,6,7</sup> Epitaksiaalisessa kasvatuksessa GN:a valmistetaan korkeassa lämpötilassa tapahtuvalla piikarbidin pelkistyksellä.<sup>4</sup> Menetelmällä saadaan hyvä laatuista GN:a, mutta menetelmä vaatii korkeavakuuolosuhteet ja kalliita laitteita.<sup>7</sup> Epitaksiaalisesti kasvatetulla ja mekaanisesti valmistetulla GN:lla on myös useita toisistaan eroavia ominaisuuksia, jotka johtuvat rajapintaefektien vaikutuksesta epitaksiaalisesti valmistettuun grafeeniin.<sup>4</sup> Toinen substraattipohjainen menetelmä GN:n valmistamiseen on CVD, joka perustuu transitiometallisubstraatin kyllästyksen hiilivetykaasulla korkeassa lämpötilassa. Kun substraattia jäähdytetään, hiilen liukoisuus metalliin vähenee ja ohut hiilikerros saostuu pinnalle.<sup>4</sup> Substraattimetalli voidaan tarvittaessa etsata pois, jolloin GN-kalvo voidaan siirtää toiselle alustalle ja kalvoa voidaan käyttää läpinäkyvänä johteena.

Yksi substraattipohjaisten menetelmien suurimmista eduista on niiden yhteensopivuus nykyisten metallioksidipuolijohdeiden kanssa käytettävien teknologioiden kanssa.<sup>4</sup> Teoriassa molemmilla esitetyillä substraattipohjaisilla menetelmillä voidaan tuottaa yksittäinen GN-kerros koko substraatin alueelle, mikä voisi olla helpoin tapa sopeuttaa uusi materiaali nykyisiin puolijohde prosesseihin ja laitteisiin. Menetelmien haaste on saavuttaa tarkka kontrolli kalvojen paksuudesta ja estää sekundääristen kiteiden muodostuminen. Ideaalisesti molemmissa menetelmissä syntyy yksi kide ilman rajojen muodostumista tai toista kerrosta, mutta tällä hetkellä päästään 1-3 kerrokseen ja monikiteiseen rakenteeseen.<sup>4,8,9</sup>

Suosituin suuren mittakaavan tuotannon mahdollistava menetelmä tällä hetkellä on grafeenioksidin (GO) pelkistäminen.<sup>6</sup> Menetelmässä GN:a valmistetaan grafiitista

hapettamalla se grafiittioksidiksi, irrottamalla kerrokset toisistaan, ja pelkistämällä syntynyt GO. Todellisuudessa GO:a ei saada koskaan täydellisesti pelkistettyä, joten tässä tutkielmassa käytetään kyseisestä materiaalista termiä pelkistetty grafeenioksidi (RGO). RGO:n voidaan ajatella olevan kemiallisesti muokattua GN:a, koska se sisältää aina joitain happiryhmiä.<sup>4,6</sup> RGO:ssa on siis aina myös jonkun verran  $sp^3$ -hybridisoituneita hiiliatomeja, jotka heikentävät 2D-kiderakennetta aiheuttamalla levyn poimuttumista. Tästä seuraa monien GN:n ominaisuuksien heikkeneminen. Huonommasta kiderakenteesta huolimatta RGO:a tutkitaan paljon sen valmistuksen helppouden vuoksi.<sup>4</sup>

Tässä tutkielmassa on tarkoitus tutustua tarkemmin erilaisiin GO:n pelkistysmenetelmiin ja vertailla niillä saatavan RGO:n ominaisuuksia. Menetelmät voidaan jakaa kemiallisiin, sähkökemiallisiin, termisiin ja valokatalyyttisiin menetelmiin. Tutkielmassa ei käsitellä modifioitua GO:n tai GO-komposiittien pelkistystä, vaan tarkastellaan puhtaan RGO:n valmistamista. Ainoa poikkeus tästä on valokatalyyttinen pelkistys, jota ei voi suorittaa ilman komposiittimaista rakennetta. Tutkielmassa käydään läpi myös GN:n ominaisuuksia ja sovelluksia, mutta tutkielman tarkoituksena ei ole pureutua kovin syvällisesti näihin asioihin.

## 2. Grafeeni

### 2.1. Ominaisuuksia

Jo yli 70 vuotta sitten todettiin laskennallisesti, että puhtaasti 2D-rakenne ei ole termodynaamisesti pysyvä rakenne.<sup>10,11</sup> Ohuiden kalvojen sulamispiste pienenee nopeasti kalvon ohentuessa ja muutaman atomikerroksen paksuisilla kalvoilla lämpöhuojunta tuhoaa pitkänmatkan järjestyksen, mistä seuraa 2D-kiderakenteen sulaminen jo alhaisissa lämpötiloissa.<sup>1,12,13,14</sup> Todellisuudessa GN ei olekaan täysin 2D-materiaali, vaan siinä esiintyy noin 0,5 nm korkeusvaihtelua 10 nm alueella.<sup>1</sup> Tämä rypistyminen vaimentaa lämpövarähtelyjä ja mahdollistaa GN:n ilmenemisen pysyvänä materiaalina.<sup>1,2</sup>

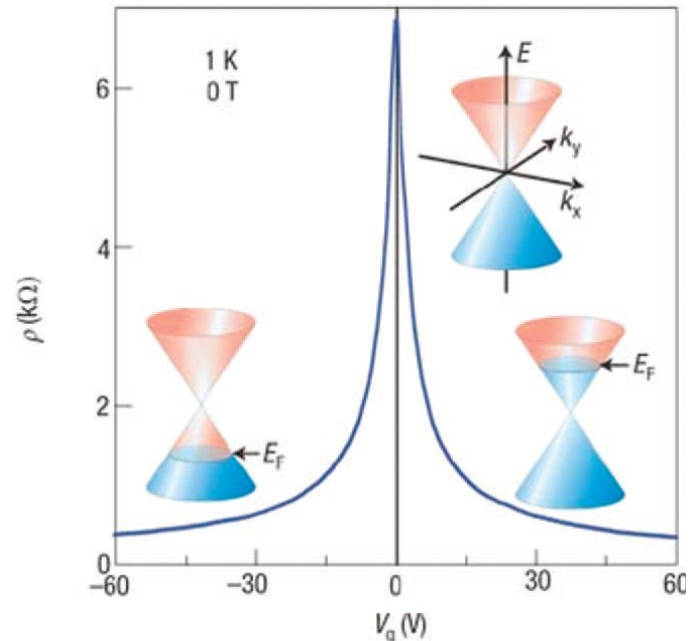
### 2.1.1. Elektroniset ominaisuudet

GN:n elektroninen rakenne muuttuu nopeasti kerrosmäärän kasvaessa.<sup>15</sup> Yksi- ja kaksikerroksista GN:a voidaan kutsua puolijohteeksi, jonka johtavuusväiden väli on 0 eV, tai semimetalliksi, jonka johtavuus ja valenssivyö koskettavat toisiaan, mutta eivät limity.<sup>2,4</sup> Molemmissa havaitaan yhdenlaisia elektroneja ja aukkoja. Kerrosmäärän kasvaessa elektronisesta spektristä tulee huomattavasti hankalammin tulkittava, koska valenssi- ja johtavuusvyö alkavat limittyä ja materiaali alkaa käyttäytyä metallisesti, jolloin useanlaisia varauksenkantajia ilmestyy.<sup>4,15,16,17</sup> GN voidaan jakaa yksi-, kaksi ja muutamakerroksisiin. Muutamakerroksisessa GN:ssa kerroksia on 3-10 ja sitä paksummat kalvot tulisi luokitella ohuiksi grafiittikalvoksi.<sup>2</sup>

Yksikerroksisen GN:n varauksenkantajat vaikuttavat käyttäytyvän kuten relativistiset partikkelit. Todellisuudessa varauksenkantajien liikkeessä ei ole mitään relativistista, mutta niiden vuorovaikutus GN:n hunajakennomaisen rakenteen jaksollisen potentiaalinsa kanssa synnyttää kvasipartikkeleita.<sup>1,2</sup> Näitä partikkeleita voidaan kuvata alhaisilla energioilla tarkasti (2+1)-dimensionaalisella Diracin yhtälöllä. Partikkeleita kutsutaan massattomiksi Diracin partikkeleiksi, joiden voidaan ajatella olevan elektroneja, jotka ovat menettäneet massansa, tai neutriinoja, jotka ovat saaneet elektronien varauksen.

GN:n erinomaiset elektroniset ominaisuudet johtuvat sen 2D-kiderakenteen laadusta. Rakenteessa on epätavallisen vähän virheitä, jotka normaalisti rajoittavat varauksen siirtoa. Yksikerroksisessa vapaasti seisovassa GN:ssa varauksenkantajien liikkuvuuden on mitattu olevan jopa  $200000 \text{ cm}^2 (\text{V s})^{-1}$ .<sup>18</sup> Niin suurilla liikkuvuuksilla varauksen siirto on ballistista mikrometriluokassa huoneenlämpötilassa. Tämä mahdollistaisi täysin ballististen laitteiden valmistamisen nykyisten mikropiirien kanavan pituuksilla.<sup>2,4</sup> GN:ssa, toisin kuin useimmissa muissa puolijohteissa, varauksenkantajien liikkuvuus pysyy korkeana ( $>10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ) myös elektronisen ja kemiallisen douppauksen jälkeen.<sup>19</sup>

Yksikerroksisen GN:n varauksen-  
kantajissa havaitaan myös vahva  
ambipolarisuus eli se, että  
varauksenkantajat voidaan vaihtaa  
aukoista elektroneiksi tai toisinpäin  
syöttämällä sopiva porttijännite.<sup>1,4</sup>  
Tämän voi nähdä helposti GN:n  
epätavallisesta vyöhykerakenteesta  
(kuva 2). Negatiivisella portti-  
jännitteellä Fermi-taso tippuu  
Diracin pisteen alle aiheuttaen  
suuren määrän aukkoja  
valenssivyölle. Positiivisella portti-  
jännitteellä Fermi-taso puolestaan  
nousee Diracin pisteen yläpuolelle  
nostaen suuren määrän elektroneja  
johtavuusvyölle.<sup>4</sup>



Kuva 2. GN:n Fermi-tason muutos porttijännitettä muuttaessa.<sup>2</sup>

### 2.1.2. Magneettiset ominaisuudet

GN:n magneettiset ominaisuudet riippuvat suuresti levyn reunoista.<sup>1</sup> Esimerkiksi zigzag-reunallisessa GN:ssa reunoille jää ei-sitovia elektroneja, jotka voivat aiheuttaa epätavallista magnetismia, kuten ferromagnetismia tai spin glass -käyttäytymistä. Myös GN:iin sitoutuvat atomit tai molekyylit voivat muokata GN:n magneettisia ominaisuuksia. Esimerkiksi mono- tai dihydratoitunut zigzag-reuna aiheuttaa ferromagnetismia, mutta vetyjen korvaaminen fluoriatomeilla muuttaa magneettisia ominaisuuksia.<sup>1</sup> GN:n magnetismia on siis mahdollista säädellä leikkaamalla levyjä tietyn suuntaisesti tai muokkaamalla levyjä kemiallisesti.

## 2.2. Tutkimusmenetelmät

GN:n löytämistä vaikeutti huomattavasti se, että mekaanisella irrotuksella vain pieni osa saadusta materiaalista on GN:a ja se on löydettävä tuhansien paksumpien grafiittilevyjen seasta.<sup>2</sup> GN:n optinen absorbanssi on vain 2,3 %, joten sitä ei voi havaita suoraan optisilla mikroskoopeilla,<sup>20,21</sup> ja siten sen löytäminen oli varsin haasteellista. GN on kuitenkin mahdollista saada näkyväksi optisilla mikroskoopeilla laittamalla se piii substraatille, jonka päällä on 300 nm paksu SiO<sub>2</sub>-kerros.<sup>5,22</sup> Tämä havainto mahdollisti GN:n havaitsemisen, mutta esimerkiksi 5 % muutos SiO<sub>2</sub>-kerrospaksuudessa tekee GN:n jo täysin näkymättömäksi,<sup>1</sup> joten menetelmä edellyttää hyvin suurta tarkkuutta.

Kun GN-levyt on löydetty, on tärkeää pystyä selvittämään niiden kerrosmäärä, koska monet GN:n ominaisuuksista riippuvat siitä. Yksi vaihtoehtoista kerrosmäärän tutkimiseen on atomivoimamikroskopia (AFM). Grafeenikerroksen teoreettinen paksuus on 0,34 nm.<sup>1,4</sup> AFM-mittauksissa eristesubstraatin ja semimetallisen GN:n erot kärjen attraktiossa ja repulsiossa sekä veden adsorboituminen GN:iin aiheuttavat kuitenkin ongelmia mittauksissa. Tämän vuoksi GN:n paksuudeksi saadaan mittausten perusteella yleensä 0,6-1,0 nm yksikerroksiselle GN:lle.<sup>4</sup> Kerrosten paksuus on helpompi selvittää tutkimalla päällekkäisiä kerroksia, koska silloin substraatin ja näytteen erot eivät vaikuta mittaukseen. Niin mitattuna yksittäisten kerrosten paksuudeksi on havaittu 0,4 nm.<sup>4</sup>

AFM mahdollistaa siis GN:n kerrosmäärän määrittämisen kalvon paksuuden perusteella, mutta menetelmä on myös aikaa vievä. Raman-spektroskopia mahdollistaa GN-levyjen paksuuden tutkimisen huomattavasti nopeammin.<sup>4</sup> Vahvin ensimmäisen kertaluvun piikki GN:n Raman-spektrissä on 1582 cm<sup>-1</sup> kohdalla havaittava G-piikki. Toinen ensimmäisen kertaluvun piikki, D-piikki, havaitaan noin 1350 cm<sup>-1</sup> kohdalla. Tämä virhepiikiksikin kutsuttu piikki havaitaan, kun levyn reunat rikkovat symmetrian, tai kun materiaali sisältää paljon rakennevirheitä. Vahvin toisen kertaluvun piikki on G'-piikki, joka havaitaan 2700 cm<sup>-1</sup> kohdalla.<sup>1,4</sup>

Tärkeimmät piikit GN kerrosmäärää selvittäessä ovat G- ja G'-piikit. G-piikin

intensiteetti kasvaa kerrosmäärän kasvaessa ja G-piikin paikka on yksikerroksisella GN:lla 3-5  $\text{cm}^{-1}$  korkeammalla kuin grafiitilla.<sup>1,4</sup> G'-piikin muodossa ja intensiteetissä puolestaan havaitaan selkeitä eroja, kun kerrosten määrä kasvaa. Yksikerroksisella GN:lla G'-piikki on terävä yksittäinen piikki, jonka intensiteetti on nelinkertainen G-piikkiin verrattuna. Grafiitissa G'-piikki koostuu kahdesta komponentista, joiden intensiteetit ovat  $\frac{1}{4}$  ja  $\frac{1}{2}$  G-piikkiin intensiteetistä ja jo kaksi ja muutamakerroksisella GN:lla G'-piikki jakautuu usein kahdeksi piikiksi.<sup>1,4</sup> D- ja G-piikkien intensiteettien suhde (D/G-suhde) puolestaan kertoo muutamankerroksen GN:ssa levyn kidekoosta ja mahdollisten rakennevirheiden määrästä.<sup>1,6</sup> Raman spektroskopia tarjoaa siis tarkan ja nopean keinon selvittää GN-levyn kerrosmäärän ja tarkastella kiderakenteen laatua.

## 2.3. Sovelluksia

### 2.3.1. Elektroniikka

Erittäin hyvä varauksenkantajien liikkuvuus ja ambipolaarinen kenttäefekti tekevät GN:sta lupaavan materiaalin seuraavan sukupolven puolijohdelaitteille.<sup>4</sup> Ambipolaarinen puolijohde mahdollistaa useita uudenlaisia laiterakenteita, jotka eroavat nykyisistä piipohjaisista laitteista oleellisesti siinä, että douppaustasoa voidaan hallita dynaamisesti porttijännitteillä. Hetkellisesti tuotetut paikalliset porttijännitteet eri paikkoihin samalla levyllä voivat saada aikaan rajapinnan ja järjestelemällä jännitteet uudelleen laite voidaan määritellä uudelleen ilman fyysisiä muutoksia materiaaleihin.<sup>4</sup>

GN-pohjaisten laitteiden yksi ongelmista on se, ettei niitä saa pois päältä, koska lämpöenergia ja -huojunta ovat riittäviä tuottamaan suuren varauksenkantajien joukon GN:ssa jo huoneenlämpötilassa. Tämän vuoksi  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$  -suhde on tyypillisesti vain 1 tai 2 kertalukua, joka on liian pieni oikeita laitteita ajatellen.<sup>4</sup> Helpoin tapa minimoida off-virta on luoda riittävän suuri johtavuusvöiden väli. Tämän vuoksi on tutkittu paljon GN nanokaistaleita, jotka eivät ole semimetalleja kvanttirajoituksen vuoksi.<sup>4</sup> Nanokaistaleilla johtavuusvöiden väli on kääntäen verrannollinen niiden leveyteen ja 10 nm levyisillä kaistaleilla se on noin 0,4 eV. Ohuimmilla kaistaleilla  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$  -suhde on  $10^6$ .<sup>23</sup> Seuraava haaste on nanokaistaleiden sijoittaminen haluttuun paikkaan.

### 2.3.2. Sensorit

Toinen mielenkiintoinen sovellus GN:lle on kemialliset sensorit. Yksikerroksisen GN:n pinta-alan arvioidaan olevan  $2600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  ja muutama kerroksisenkin grafeenin pinta-alan on havaittu olevan parhaimmillaan  $1550 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .<sup>1,6</sup> Tämä maksimoitu pinta-ala/tilavuussuhde on tärkeä hyvälle herkkyydelle. Lisäksi GN:ssa ei ole eroa pinta-atomeilla ja bulkkiatomeilla, joten toisin kuin perinteisissä materiaaleissa, kaikki adsorptiot voidaan havaita.<sup>4</sup>

GN on sensorimateriaalina hyvin monipuolinen, koska sen ambipolarisuuden vuoksi sekä elektroneja luovuttavan että elektroneja vastaanottavan ryhmän adsorptio voivat molemmat johtaa materiaalin kemialliseen avainnuksen, joka voidaan helposti havaita. GN:a on testattu yksittäisen molekyylin havaitsemisessa ainakin  $\text{NO}_2$ :lla,  $\text{H}_2\text{O}$ :lla,  $\text{CO}$ :lla ja  $\text{NH}_3$ :lla.<sup>1</sup> Absorboituneet molekyylit muuttavat varauksenkantajien paikallista konsentraatiota ja se johtaa muutoksiin resistanssissa. Elektroneja vastaanottavat ryhmät indusoivat johtavuutta aukkojen avulla ja elektroneja luovuttavat ryhmät indusoivat johtavuutta elektronien avulla.<sup>4</sup> GN-sensorien suurin ongelma on ollut selektiivisyyden puuttuminen. Käyttämällä GN-nanokaistaleita sensori materiaalina on kuitenkin jo pystytty valmistamaan selektiivinen  $\text{NH}_3$ -sensori.<sup>6,24</sup>

### 2.3.3. Kaasuvarasto

GN:n suuri pinta-ala mahdollistaa sen käytön sensorien lisäksi kaasuvarastona. 1 atm paineessa ja 77 K lämpötilassa muutamakerroksinen GN voi absorboida 1,7 massaprosenttia vetyä.<sup>25</sup> Absorptiokyky vaihtelee lineaarisesti pinta-alan mukaan, joten voidaan arvioida, että yksikerroksinen GN absorboisi kyseisissä oloissa 3 massaprosenttia vetykaasua.<sup>1</sup> 100 bar paineessa ja 300 K lämpötilassa muutamakerroksinen GN absorboi jo 3,1 massaprosenttia ja yksikerroksinen GN voi absorboida 5-6 massaprosenttia vetyä.<sup>1,25</sup> Teoreettinen maksimi vedyn absorptiolle yksikerroksisessa GN:ssa on 7,7 %.<sup>25</sup>  $\text{CO}_2$  absorptiolle teoreettinen maksimi puolestaan on 37,9 massaprosenttia ja 1 atm paineessa ja 195 K lämpötilassa muutamakerroksisen GN:n on havaittu pystyvän absorboimaan 35 massaprosenttia hiilidioksidia.<sup>6,25</sup>

### 2.3.4. Aurinkokennot

Läpinäkyviä johteita voidaan käyttää optoelektronisissa laitteissa kuten LED:ssa ja aurinkokennoissa. Nykyään eniten käytetty läpinäkyvä johdemateriaali on indiumtinaoksidi (ITO), mutta GN voisi olla sille hyvä vaihtoehto. Termisesti pelkistetystä GO:sta valmistetulle kalvolle, jonka transmittanssi oli 70 %, on mitattu  $0,9 \text{ k}\Omega \text{ sq}^{-1}$  pintaresistanssi.<sup>26</sup> Arvot olivat selkeästi heikompia kuin ITO:n ( $70 \text{ }\Omega \text{ sq}^{-1}$  ja 90 % transmittanssi), mutta kalvot olivat halpoja eivätkä tarvitseet vakuumin sputterointia, vaan ne voitiin valmistaa upottamalla substraatti liuokseen. Päälystämällä lasilevy CVD:llä valmistetulla GN:lla saadaan kalvo, jonka pintaresistenssi on  $280 \text{ }\Omega \text{ sq}^{-1}$  ja transmittanssi 80 %, eli päästään jo selvästi lähemmäksi ITO-lasin ominaisuuksia.<sup>8</sup> Väriaine herkistytyissä aurinkokennoissa on päästy 0,26 % tehonmuuntosuhteeseen ja muoviaurinkokennoissa tehonmuuntosuhteeseen 0,1 % korvaamalla ITO-kerros RGO-kerroksella.<sup>27,28</sup> Hyötysuhde jää selkeästi ITO-kennoista, mutta RGO-kennot todistavat halpojen grafeenipohjaisten kennojen valmistamisen mahdolliseksi.<sup>4</sup>

## 3. Grafeenioksidi

### 3.1. Valmistus

Grafiittioksidi on tunnettu materiaalina jo pitkään ja sen valmistus on perustunut grafiitin hapettamiseen jo 1850-luvulta asti.<sup>29</sup> 1890-luvulla alkuperäisestä Brodien menetelmästä<sup>30</sup> muokkaamalla kehitetty Stauenmaierin menetelmä<sup>31</sup> on nykyäänkin vielä jossain määrin käytössä, mutta yleensä käytetään 1958 Hummersin ja Offemanin kehittämää menetelmää (Hummersin menetelmä)<sup>32</sup> tai siitä muunneltua menetelmää (modifioitu Hummersin menetelmä).

Sekä Brodien että Stauenmaierin menetelmässä käytetään grafiitin hapettamiseen kaliumkloraattia ( $\text{KClO}_3$ ) ja typpihappoa ( $\text{HNO}_3$ ).<sup>32,33</sup> Erona menetelmissä on lähinnä se, että Staudenmaierin menetelmässä käytetään konsentroitua rikkihappoa liuoksen happamuuden lisäämiseksi ja kaliumkloratti lisätään grafiitti/typpihappo suspensioon useissa osissa, eikä yhtenä lisäyksenä kuten Brodien menetelmässä. Tällöin ei vaadita

useita hapetusreaktioita vaan koko reaktio voidaan suorittaa yhdessä reaktioastiassa.<sup>29</sup> Molemmissa edellä mainituissa reaktioissa syntyy klooridioksidia, joka on myrkyllistä ja voi aiheuttaa räjähdyksiä ilman kanssa reagoidessaan.<sup>7</sup>

Hummersin menetelmässä hapetukseen käytetään puolestaan kaliumpermanganaatin ( $\text{KMnO}_4$ ) ja konsentroidun rikkihapon ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) seosta.<sup>32</sup> Kaikilla menetelmillä saavutetaan suurin piirtein sama hapetusaste ( $\text{C}:\text{O} \sim 2:1$ ).<sup>29</sup> Modifioitu Hummersin menetelmä eroaa alkuperäisestä siinä, että menetelmään alkuun on lisätty toinen hapetusvaihe, jotta grafiitti saadaan hapetettua täydellisemmin. Lisätty hapetus suoritetaan liuoksessa, jossa on konsentroitua rikkihappoa, kaliumperoksidisulfaattia ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) ja fosforipentoksidia ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ).<sup>33</sup> Hummersin menetelmästä on myös muita muunnelmia ja niitä kaikkia kutsutaan yleisesti modifioituksi Hummersin menetelmäksi. Periaatteena kaikissa menetelmissä on kuitenkin grafiitin hapettaminen grafiittioksidiksi. Hummersin menetelmä on nopeampi kuin kaksi muuta eikä siinä synny klooridioksidia,<sup>7</sup> joten erilaiset modifioidut Hummersin menetelmät ovat käytetyimpiä grafiittioksidin valmistus menetelmiä.

Minkään edellä mainitun reaktion reaktiomekanismia ei ole pystytty selvittämään tarkalleen ja on havaittu, että saaduissa tuotteissa havaitaan suurta vaihtelua, joka johtuu reaktio-olosuhteista, käytetystä hapettimesta ja käytetystä grafiittilähteestä.<sup>29</sup> Yleisimmin lähtöaineena käytetään puhdistettua luonnon grafiittia, joka sisältää paljon rakennevirheitä. Kyseiset virheet saattavat olla tärkeitä hapettamisen kannalta ja Hummersin menetelmän arvellaankin hapettavan grafiitista lähinnä vain eristetyt alkeeniryhmät eikä aromaattisia rakenteita.<sup>29</sup> Koska hapettuminen siis keskittyy rakennevirheisiin, joiden määrää ja sijaintia luonnon grafiitissa ei voi hallita, on hapettumista mahdotonta hallita tarkasti. Siten reaktion lopputuotteessa esiintyy vaihteluja ja reaktiomekanismi on hyvin vaikea selvittää.

Hapetettaessa grafiitin  $\text{sp}^2$ -hybridisoituneeseen rakenteeseen syntyy virheitä, jotka aiheuttavat levyjen rypistymistä ja kasvattavat kerrosten etäisyyden toisistaan  $6,8 \text{ \AA}$ :iin grafiitin  $3,35 \text{ \AA}$ :sta.<sup>7</sup> Kasvaneiden välien ja grafiittioksidissa olevien happea sisältävien funktionaalisten ryhmien aiheuttaman hydrofiilisuuden vuoksi vesimolekyylit kulkeutuvat grafiittioksidin kerrosten väliin,<sup>7</sup> mikä voi kasvattaa kerrosten välin edelleen  $12 \text{ \AA}$ :iin.<sup>34</sup>

Tämän vuoksi grafiittioksidi on helposti veteen liukenevaa ja vesiliuoksessa se voidaan hajottaa GO:ksi ultraäänikäsittelyllä. Ultraäänikäsittely on yleisimmin käytetty menetelmä grafiittioksidin kerrosten irrottamiseen, mutta myös termistä menetelmää käytetään. Menetelmässä grafiittioksidi asetetaan 30 sekunniksi 1000–1100 °C lämpötilaan, jolloin syntyy kaasumaisia hiilioksideja, jotka aiheuttavat 300 °C lämpötilassa 40 MPa ja 1000 °C lämpötilassa 130 MPa paineen kerrosten välille.<sup>35</sup> Laskelmien mukaan jo 2,5 MPa paine riittäisi irrottamaan GO-levyt toisistaan, joten useimmiten käytetty 1000–1100 °C lämpötila irrottaa kerrokset toisistaan varsin tehokkaasti.<sup>29</sup> Menetelmässä GO myös pelkistyy samalla osittain. Menetelmän huono puoli on se, että jopa 30 % grafiittioksidin massasta häviää kuumennuksen aikana ja materiaaliin jää aukkoja ja rakennevirheitä, kuten 5- ja 7-hiilisiä renkaita.<sup>7,36</sup>

Termistä menetelmää grafiittioksidin hajottamiseen käyttäessä RGO:n kerrosmäärän pystyy ennustamaan käytetystä lähtömateriaalista.<sup>37</sup> Keinotekoisesta grafiitista valmistetusta RGO:sta 80 % oli yksikerroksisia, suomugrafiitista yksi- ja kaksikerroksista, vaahtografiitista kaksi- ja kolme kerroksista, luonnon grafiitista muutamakerroksista (4-10) ja HOPG:sta valmistettu yli kymmenenkerroksista. Kerrosmäärän vaihtelun arvellaan johtuvan eroista materiaalien hapettumisessa. Korkean hapetusasteen omaavat grafiittioksidit hajoavat kuumennettaessa yksi- tai kaksikerroksisiksi, kun taas materiaaleissa, joissa kerrosten välissä ei ole yhtä paljon happiryhmiä, ei synny riittävästi kaasuja kerrosten erottamiseen toisistaan.<sup>37</sup> Kerrosmäärä pitäisi siis pystyä päättämään lähtömateriaalista aina lämpöshokkiin perustuvaa grafiittioksidin hajottamista käytettäessä. Jotta kerrosmäärät olisivat odotetut, levyjen aggregoituminen pelkistyksen jälkeen täytyy tietysti pystyä estämään. Ultraäänikäsittelyn avulla valmistetun GO:n kerrosmäärää ei voi päätellä pelkästään lähtöaineen perusteella.

## 3.2. Rakenne

GO:ksi kutsutaan siis monella samankaltaisilla valmistusmenetelmillä valmistettuja materiaaleja ja jokaisella menetelmällä tuotteissa esiintyy huomattavasti vaihtelua, joten GO:ksi kutsuttujen materiaalien välillä voi olla huomattavia rakenteellisia eroja. Lisäksi

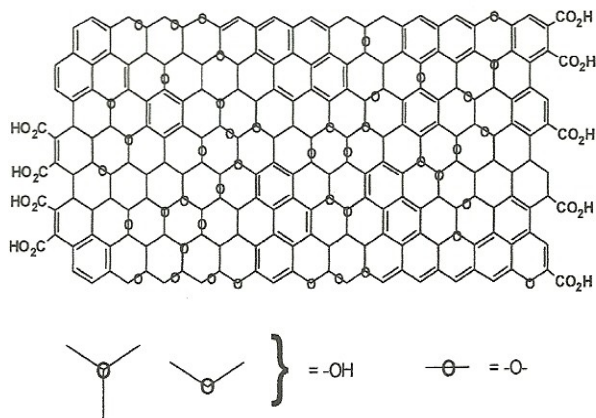
GO:n rakenteen tutkimukseen sopivia menetelmiä ei juurikaan ole ja GO:n rakennetta ei olekaan pystytty määrittämään tarkasti.<sup>29</sup>

GO:n rakennetta kuvaamaan on kehitetty monia eri malleja,<sup>29</sup> joista tällä hetkellä suosituin on Lerf-Klinowski -malli (kuva 3).<sup>38,39</sup> Mallissa on hylätty alkuaikojen kidehilapohjaiset mallit ja malli on kaikkien uusien mallien tapaan ei-stoikiometrinen amorphinen malli. Malli oli myös ensimmäisiä, joissa tutkimus suoritettiin lähinnä NMR-spektroskopian avulla aikaisemmin käytettyjen alkuaine-

analyysin, reaktiivisuuden ja röntgendiffraktio (XRD) tutkimusten sijaan. Eri malleissa eroina on lähinnä GN-levyssä esiintyvät funktionaaliset ryhmät ja niiden sijainti ja sitä kautta se, ovatko C=C -sidokset yksittäisiä vai konjugoituneita. Lerf-Klinowski mallin mukaan GO:ssa levyjen pinnassa olevat funktionaaliset ryhmät ovat lähinnä hydroksyyliiryhmiä ja epoksidgeja. Kaksoissidosten suhteen mallissa oletetaan, että ne muodostavat

aromaattisia renkaita tai ovat konjugoituneita, koska yksittäiset sidokset eivät kestä Hummersin menetelmän vahvoja hapettimia. Mallissa myös oletetaan, että karboksyyliiryhmiä ja muita karbonyyliiryhmiä on levyn reunoilla pieninä pitoisuuksina.

GO on aina vain osittain hapettunutta ja teoreettisilla laskelmilla onkin todistettu osittaisen hapettumisen olevan termodynaamisesti suotuisampaa kuin täydellinen hapettuminen.<sup>40</sup> Laskennallisesti on todistettu myös, että funktionalisointi sekä hapella että hydroksyyliiryhmillä on suotuisampaa kuin kummallakaan erikseen sekä se, että epoksidiin suhteellinen määrä hydroksyyliiryhmiin nähden lisääntyy hapetusasteen kasvaessa.



Kuva 3. Lerf-Klinowski mallin mukainen GO-levyn rakenne.<sup>29</sup>

## 4. Pelkistetty grafeenioksidi

GO:n valmistaminen on siis melko helppoa ja sitä voisi valmistaa suuriakin määriä, mutta sen ominaisuudet eroavat kuitenkin monelta osin GN:n ominaisuuksista. Ominaisuuksien muutos johtuu siitä, että hapetuksen yhteydessä monien hiiliatomien hybridisaatio muuttuu tasomaisesta  $sp^2$ :sta tetraedriseen  $sp^3$ :een ja levy poimuttuu. GN:n 2D-kiderakenteen uhraamisesta ja konjugoituneen C=C -sidoverkoston hajoamisesta seuraa esimerkiksi sähkönjohtokyvyn katoaminen ja GO onkin eriste.<sup>4</sup>

Vaikka GO:n ominaisuudet eroavat GN:n vastaavista, se voidaan pelkistää ominaisuuksiltaan melko paljon GN:a muistuttavaksi RGO:ksi. GO:ta ei saada kuitenkaan koskaan pelkistettyä kokonaan ja laskennallisesti onkin todettu, että GO:n pelkistäminen on helppoa 6,25 % hapettuneeksi asti, mutta vaikeaa siitä eteenpäin.<sup>40</sup> Osittainen pelkistäminenkin muuttaa kuitenkin materiaalin ominaisuuksiltaan enemmän GN:n kuin GO:n kaltaiseksi ja esimerkiksi sähkönjohtokyvyltään materiaali muuttuu eristeestä sähköä johtavaksi hapetusasteen laskiessa 25 %:iin.<sup>40</sup>

Vaikka RGO:n ominaisuudet eivät ole GN:n taseisia osittaisesta hapettumisesta johtuvan huonomman kiderakenteen ja pelkistyksestä aiheutuneiden rakennevirheiden vuoksi, GO:n pelkistäminen on tällä hetkellä lupaavin menetelmä valmistaa GN:n kaltaista materiaalia teollisessa mittakaavassa.<sup>29</sup> GO:n pelkistykseen käytettävät menetelmät voidaan jakaa kemiallisiin, sähkökemiallisiin, termisiin ja valokatalyyttisiin menetelmiin. Menetelmien tavoitteena on valmistaa mahdollisimman lähelle GN:n kaltaista materiaalia ja niillä kaikilla on mahdollista saada RGO:a, joka muistuttaa GN:a enemmän tai vähemmän erityisesti sähköisiltä, mekaanisilta ja termisiltä ominaisuuksiltaan sekä morfologialtaan.<sup>29</sup>

RGO:n tapauksessa levyjen karakterisointi ennen niiden käyttöä sovelluksissa on erityisen tärkeää, koska GN:ssa tapahtuu suuria muutoksia hapetuksen ja pelkistyksen aikana. RGO:n pelkistysastetta voidaan tutkia usealla eri tutkimusmenetelmällä. Eräitä käytetyimpiä tekniikoita ovat BET- pinta-alan mittaaminen, Raman-spektroskopia, sähköisten ominaisuuksien tutkiminen, röntgenfotoelektronispektroskopia (XPS), termogravimetrinen

analyysi (TGA) ja eri mikroskooppiset menetelmät kuten AFM ja SEM.<sup>29</sup> Pelkistyminen on mahdollista havaita myös paljain silmin, sillä pelkistäessä GO-liuoksen keltaisenruskea väri muuttuu RGO:n mustaksi.

Raman-spektroskopiassa pelkistymisaste saadaan selville tutkimalla D- ja G-piikkien intensiteettien suhdetta (D/G-suhde). Spektrissä D-piikki aiheutuu virheistä kiderakenteesta ja siitä seuraavasta symmetrian hajoamisesta RGO-levyissä.<sup>4</sup> XPS-mittauksissa on havaittu, että lähes kaikki happi saadaan poistettua pelkistyksessä, joten on arveltu, että virheet johtuvat enimmäkseen konjugoitumattomista  $sp^2$  -hiilistä. Nämä virheet heikentävät varauksenkantajien liikkuvuutta ja rajoittavat mielenkiintoisten fysikaalisten ilmiöiden havaitsemista RGO:ssa.<sup>4</sup> D/G-suhteesta voidaan laskea  $sp^2$ -hybridisoituneiden hiilialueiden keskimääräinen koko Tuinstra-Koenig -yhtälöstä<sup>41</sup>  $D/G = C(\lambda)/L_a$ , jossa  $L_a$  on alueen halkaisija ja  $C(\lambda)$  laserin aallonpituudesta riippuva vakio (4,4 nm yleiselle 488 nm:n aallonpituudelle).<sup>42</sup> RGO:n spektrissä havaittava suuri D-piikki tarkoittaa sitä, ettei Raman-spektroskopiaa voi käyttää RGO-kalvon kerrosmäärän selvittämiseen kuten GN:n tapauksessa. Yleensä kalvon paksuus selvitetäänkin RGO:n tapauksessa AFM-mittauksilla. Mittauksissa on havaittavissa samat ongelmat kuin GN:n kanssa ja kerros paksuudeksi raportoidaan 0,35–1,0 nm.<sup>4</sup>

BET-menetelmässä tutkitaan materiaalin pinta-alaa mittaamalla siihen sitoutuneen kaasun määrä. RGO-levyjen sähköiset ominaisuudet ilmoitetaan useimmiten kappaleen johtavuutena ( $\sigma$ ;  $S\ m^{-1}$ ), neliöalan resistanssina ( $R_{sh}$ ;  $\Omega\ sq^{-1}$ ).<sup>29</sup> Neliöalan resistanssi kertoo levyn sähköisen resistanssin riippumattoman levyn paksuudesta ja sen yhteys kappaleen johtavuuteen nähdään yhtälöstä  $R_{sh} = (\sigma\ t)^{-1}$ , jossa  $t$  on levyn paksuus.<sup>29</sup> Sekä BET-mittauksista saatuja tuloksia että levyn sähköisiä ominaisuuksia voidaan verrata puhtaan GN:n arvoihin ja siten voidaan päätellä kuinka hyvin grafiittioksidi on palautunut GN:ia vastaavaksi materiaaliksi.

GO:n TGA-kuvaajassa havaitaan, että materiaali alkaa menettää massaansa alle 100 °C lämpötilassa.<sup>43</sup> Tämä massan menetys johtuu GO:iin sitoutuneen veden haihtumisesta. Suurempi massahäviö alkaa kuitenkin vasta noin 200 °C lämpötilassa todennäköisesti

happea sisältävien funktionaalisten ryhmien pyrolyysireaktion vuoksi. Hajoamistuotteet ovat kaasumaisia ja voivat aiheuttaa nopean materiaalin laajenemisen. Myös RGO:a kuumennettaessa havaitaan usein massahäviötä alle 100 °C lämpötilassa, mutta korkeammissa lämpötiloissa ei havaita enää merkittävää massahäviötä.

## 4.1. Kemiallinen pelkistys

Kemiallinen pelkistys on yleisin GO:n pelkistysmenetelmä. Nimensä mukaisesti menetelmässä käytetään pelkistykseen jotain kemikaalia. Käytetyin kemikaali on hydratsiini, mutta myös natriumboorihydridi ( $\text{NaBH}_4$ ) on osoittautunut tehokkaaksi pelkistimeksi. GO:n pelkistykseen on käytetty myös hydrokinoneja, vetyplasmaa ja vahvoja alkaliliuoksia.<sup>29</sup>

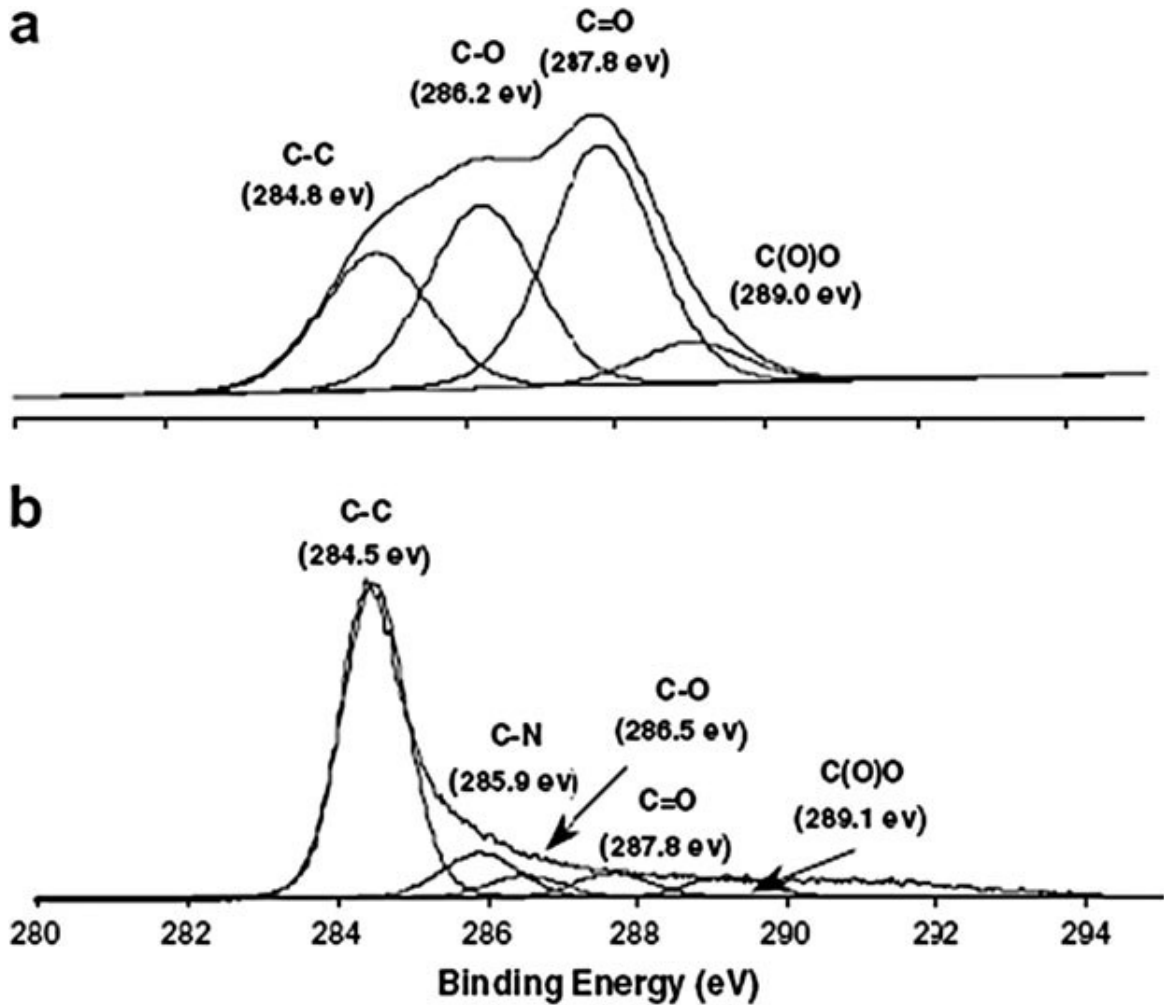
### 4.1.1. Hydratsiini

Hydratsiini on yleisin ja oli ensimmäinen GO:n pelkistykseen käytetty kemikaali. Se on hyvin käyttökelpoinen vesiliuosten kanssa, koska toisin kuin monet muut vahvat pelkistimet, se ei reagoi veden kanssa.<sup>29</sup> Kun hydratsiinia lisätään GO-liuokseen, RGO:a alkaa saostua kiinteänä mustana aineena ja liuoksen väri muuttuu ruskeasta mustaksi.<sup>43</sup> Saostumisen arvellaan johtuvan polaaristen funktionaalisten ryhmien vähenemisestä johtuvasta hydrofobisuuden lisääntymisestä.<sup>29</sup>

Saostuminen voidaan kuitenkin estää suorittamalla pelkistys emäksisissä olosuhteissa (pH 10).<sup>44</sup> Tämä johtuu siitä, että karboksyylioryhmät eivät pelkisty hyvin hydratsiinilla, ja emäksisissä oloissa karboksyylioryhmät varautuvat negatiivisesti. Negatiivisesti varautuneiden levyjen välisten elektrostaattisten repulsioiden arvellaan estävät RGO-levyjä aggregoitumasta, joten menetelmällä saadaan valmistettua pysyvä homogeeninen suspensio. Aggregoituminen voidaan estää myös erilaisilla stabilisaattoreilla tai pinta-aktiivisilla aineilla, mutta ne yleensä myös vaikuttavat materiaalin ominaisuuksiin.<sup>34</sup> Pelkistys tapahtuu yleensä kohotetuissa lämpötiloissa ja käytetyn hydratsiinin määrä ja pelkistysaika vaihtelevat. Yleensä pelkistysaikana käytetään kuitenkin 24 tuntia ja lämpötilana 80-100 °C.

24 h kestäneen 100 °C lämpötilassa tapahtuneen hydratsiinipelkistykseen jälkeen suoritetuissa BET-mittauksissa RGO:n pinta-alaksi saatiin 466 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.<sup>43</sup> 80 °C:ssa tapahtuneen 24 h kestäneen pelkistykseen jälkeen pinta-ala oli 640 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.<sup>45</sup> SEM- ja TEM-kuvien perusteella materiaali on aggregoitunutta ja rypistynyttä ja XRD-mittausten perusteella materiaalissa arveltiin olevan 3-7 kerrosta RGO:a. Saadut arvot ovat huomattavasti pienempiä kuin puhtaan GN:n teoreettinen arvo n. 2620 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.<sup>29</sup> Tämä teoreettinen arvo koskee vain yksikerroksista GN:a, joten RGO:n alhaisempi arvo voi johtua pelkistymisen yhteydessä aiheutuvasta agglomeraatiosta tai grafiittioksidin epätäydellisestä hajoamisesta GO:ksi ennen pelkistystä. Muutama kerroksisenkin grafeenin pinta-alan on kuitenkin havaittu parhaimmillaan olevan 1550 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>,<sup>6</sup> joten pelkästään aggregoitumisella ei voida selittää alhaisempia arvoja.

RGO:n NMR-spektrissä ei havaittu GO:n vastaavassa havaittuja karbonyyliryhmistä, epoksidadeista ja hydroksyyliiryhmistä johtuneita piikkejä, vaan ainoastaan laaja erilaisista alkeeneista johtuva piikki.<sup>43</sup> XPS-spektrissä (kuva 4) puolestaan havaittiin karbonyyli-, epoksidi- ja karboksyylihapporyhmiä, mutta selkeästi vähäisemmissä määrin kuin GO:n spektrissä. Alkuaineanalyysin perusteella RGO:ssa C:O-suhde oli 10,3:1 ja GO:ssa 2,7:1.<sup>43</sup> XPS-spektrissä havaitaan myös typeen sitoutuneita hiiliä. Yksi hydratsiinipelkistykseen huonoista puolista onkin typeen sitoutuminen RGO:iin. Sitoutuneen typeen määrän on havaittu kasvavan pelkistysajan pidentyessä.<sup>46</sup> Syntyneet C-N -ryhmät vaikuttavat materiaalin sähköisiin ominaisuuksiin ja tekevät RGO:sta n-tyypin puolijohteen.<sup>29</sup> Näitä epäpuhtauksia, jotka voivat esiintyä niinkin pieninä pitoisuuksina kuin C:N 16,1:1 ei saada poistettua millään yksinkertaisella tavalla.<sup>29,43</sup>



Kuva 4. a) GO:n ja b) RGO:n XPS-spektrit.<sup>43</sup>

Jauhemaisen RGO:n johtavuudeksi on mitattu  $2420 \pm 200 \text{ S m}^{-1}$ , kun GO:n vastaava arvo oli  $0,0206 \pm 0,002 \text{ S m}^{-1}$ .<sup>43</sup> Grafiittijauheen johtavuus puolestaan oli  $2500 \pm 15 \text{ S m}^{-1}$ . RGO:n parantunut johtavuus kertoo, että kaikkia happiryhmiä ei tarvitse saada poistettua materiaalista. Johtavuus edellyttää, että jauheessa on varsin johtavat partikkeli-partikkeli-rajapinnat sekä tiivis silloitettu johtavuusverkosto.<sup>43</sup> Jauheista suoritettuihin johtavuusmittauksiin vaikuttavat suuresti mittausparametrit, kuten käytetyn kolumnin korkeus ja poikkileikkauspinta-ala sekä ympäristön lämpötila ja kosteus. Tämän vuoksi mitatut johtavuudet eivät ole välttämättä verrannollisia muissa mittauksissa saatuihin tuloksiin.<sup>43</sup> Paperimaisen RGO:n, joka valmistettiin suodattamalla pH:ssa 10 hydratsiinilla pelkistetty (95 °C, 1h) RGO-suspensio, johtavuudeksi mitattiin  $7200 \text{ S m}^{-1}$ .<sup>44</sup> 24 tunnin

pelkistys 95 °C lämpötilassa tuotti RGO:a, jonka I-V-käyrästä laskettu resistanssi oli 36,6 k $\Omega$ .<sup>47</sup> Tutkimuksessa havaittiin myös, että lämpötilan muutos 305 K:stä 393 K:iin aiheutti 9 % laskun resistanssissa. Resistanssin lämpötilariippuvuus vastaa yksikerroksisen grafeenin vastaavaa.<sup>47</sup>

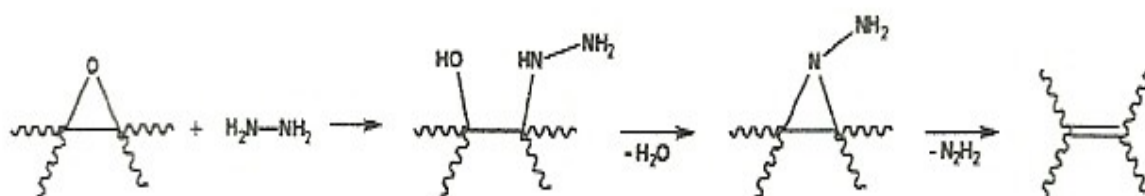
RGO:n Raman-spektrissä D/G-suhde kasvaa vaikka epäjärjestyksen voisi luulla vähenevän pelkistyksessä.<sup>43</sup> Tätä ilmiötä on selitetty siten, että pelkistyessä sp<sup>2</sup>-hybridisoituneiden hiilien saarekkeiden keskimääräinen koko pienenee, vaikka sp<sup>2</sup>-hybridisoituneiden hiilien lukumäärä kasvaa.<sup>29</sup> RGO:n TGA-kuvaajassa ei havaittu merkittävää massahäviötä veden haihtumisen jälkeen, vaikka materiaali kuumennettiin 800 °C lämpötilaan.<sup>43</sup> GO:n kuvaajassa taas havaittiin huomattava massahäviö noin 200 °C lämpötilassa todennäköisesti happea sisältävien funktionaalisten ryhmien pyrolyysireaktion vuoksi.

GO:n pelkistykseen on käytetty myös hydratsiinihöyryä.<sup>27,28,48,49</sup> Pelkistys suoritetaan vakuumisysteemissä, jossa hydratsiinihöyryä johdetaan 24 tunniksi astiaan, jossa on GO:a 70–80 °C lämpötilassa. RGO:n XPS-spektristä havaitaan happea sisältävien funktionaalisten ryhmien piikkien selkeä pieneneminen.<sup>48</sup> Spektristä havaitaan myös OH-ryhmien läsnäolo pelkistyksen jälkeenkin sekä typpiepäpuhtaudet. RGO:n C:O-suhde oli 8.8:1 ja Raman-mittauksissa havaittiin D/G-suhteen kasvu pelkistyksessä.<sup>48</sup> Hydratsiinihöyryllä pelkistetyn kalvon, joka kuumennettiin pelkistyksen jälkeen 1100 °C lämpötilaan, johtavuudeksi on mitattu noin 5,5x10<sup>4</sup> S m<sup>-1</sup> ja trasmittanssiksi noin 85 %.<sup>49</sup> Suurin piirtein samat arvot saavutettiin kuitenkin myös pelkällä kuumennuksella, joten hydratsiinin merkitys pelkistyksessä ei todennäköisesti ollut tässä tapauksessa kovin merkittävä. Toisessa tutkimuksessa eri paksuisten kalvojen resistanssia saatiin laskettua 3-4 kertaluvulla kuumentamalla kalvoja 200 °C lämpötilaan hydratsiinihöyrypelkistyksen jälkeen.<sup>27</sup> Samalla kalvon transmittanssi laski jonkun verran. Tutkimuksen paksuimmalla kalvolla transmittanssi laski noin 73 %:sta 64 %:iin ja kalvon resistanssiksi mitattiin 43 k $\Omega$  sq<sup>-1</sup>.

GO:n ja hydratsiinin välistä reaktiomekanismia ei tunneta tarkasti, mutta hydratsiinin reaktioista muiden orgaanisten materiaalien kanssa voidaan tehdä arvioita GO:n

pelkistysreaktion kulusta.<sup>29</sup> Suurin osa GO:n funktionaalisista ryhmistä on hydroksyyli- tai epoksidiryhmiä, joiden lisäksi esiintyy eri karbonyyliryhmiä. Karbonyyliryhmien avulla voidaan selittää typen sitoutuminen materiaaliin, koska hydratsiini voi reagoida anhydridien ja laktoneiden kanssa muodostaen hydratsideja ja kinonien kanssa muodostaen hydratsoneja. Näistä vain hydratsonien muodostumisessa poistuu happea. Hydratsonien edelleen pelkistäminen jättää jälkeensä  $sp^2$ -hybridisoituneen hapettoman hiilen (Whartonin reaktio).<sup>43</sup> Karbonyyliryhmiä on GO:ssa kuitenkin varsin vähän, joten edellä mainitut reaktiot eivät ole pelkistyksen kannalta kovin merkittäviä.

Hydratsiinin tiedetään avaavan rengasrakenteisia epoksidgeja tehokkaasti muodostaen hydratsinoalkoholeja. Tämä ei kuitenkaan voi olla GO:n tapauksessa dominoiva reaktio, koska se ei poistaisi happea.<sup>43</sup> Epoksidien oletetaan myös olevan enimmäkseen kvaternaarisia, joten suoralle nukleofiiliselle hyökkäykselle on steerisiä esteitä. Lisäksi tyyppiä pitäisi olla RGO:ssa huomattavasti enemmän, jos reaktio tapahtuisi tällä tavoin. Jos rengasrakenteen avautumisen seurauksena syntyy sen sijaan aminoatsiridiiniryhmä, se voi läpikäydä termisen eliminaation muodostaen di-imidin. GO:ssa tätä reaktiota voi ajaa eteenpäin konjugoituneiden  $\pi$ -sidosten syntyminen ja tällä reaktiolla voidaan selittää epoksidien poistuminen ja uusien kaksoissidosten syntyminen. Kuvassa 5 nähdään edellä esitetty reaktiomekanismi epoksidin pelkistykselle.<sup>43</sup> Hydroksyyli-ryhmien poistamiselle puolestaan ei ole esitetty mitään reaktiota, eikä olekaan varmaa, että hydroksyyli-ryhmät saadaan poistettua hydratsiinillä.



Kuva 5. Esitetty reaktiomekanismi epoksidien pelkistämiseksi.<sup>43</sup>

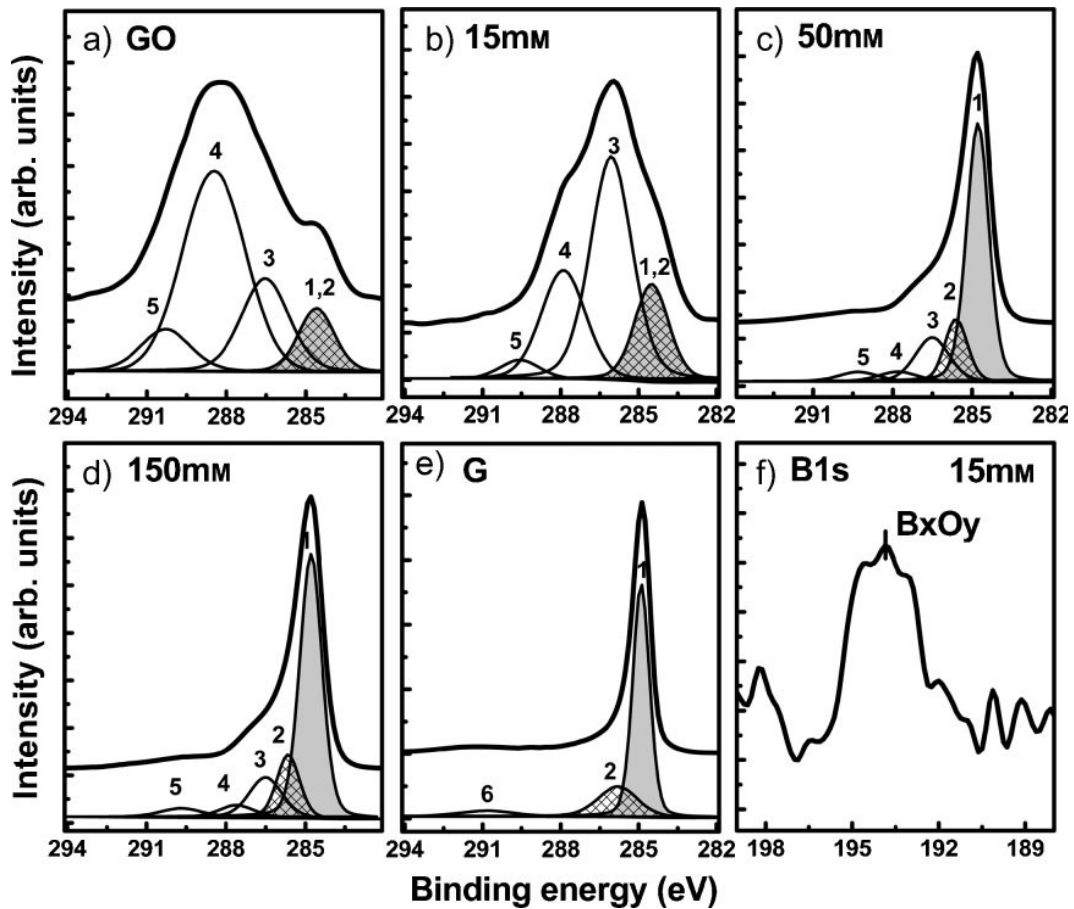
Menetelmän huonoimpia puolia ovat hydratsiinin myrkyllisyys, joka aiheuttaisi melkoisia riskejä teollisessa tuotannossa, sekä pelkistyksestä aiheutuvat typpiäpuhtaudet.

### 4.1.2. Natriumboorihydridi

Hydratsiinin pitäisi periaatteessa olla tehokkaampi hydratsiinin pelkistin kuin natriumboorihydridin ( $\text{NaBH}_4$ ).  $\text{NaBH}_4$  ei nimittäin pelkistä kovin tehokkaasti epoksidgeja tai karboksyylihappoja ja karbonyyliryhmätkin pelkistyvät vain hydroksyyliiryhmiksi, joten happi ei poistu kalvosta.<sup>29</sup> Hydratsiini puolestaan pelkistää yleisesti karbonyyliryhmät hiilivedyiksi.<sup>46</sup> Tästä huolimatta  $\text{NaBH}_4$ :n on raportoitu alentavan GO:n resistanssia huomattavasti enemmän kuin hydratsiinin.<sup>46</sup>

$\text{NaBH}_4$ :llä pelkistetyn polyetyleenitereftalaattisubstraatilla (PET) olleen GO-kalvon, jonka C:O-suhde oli 8,6:1, neliöalan resistanssi oli vain 2,6  $\text{k}\Omega \text{sq}^{-1}$ .<sup>46</sup> Tutkimuksessa  $\text{NaBH}_4$ -pelkistystä verrattiin hydratsiinipelkistykseen ja havaittiin, että lähes saman C:O-suhteen (5,3:1  $\text{NaBH}_4$  ja 5,0:1 hydratsiini) omaavilla kalvoilla  $\text{NaBH}_4$ :llä pelkistetyn kalvon neliöalan resistanssi oli 59  $\text{k}\Omega \text{sq}^{-1}$ , kun taas hydratsiinilla pelkistetyn kalvon vastaava arvo oli 3460  $\text{k}\Omega \text{sq}^{-1}$ .<sup>46</sup> Koska mittaukset suoritettiin kalvoista, joissa C:O-suhde oli lähes sama, hapen määrällä ei voida selittää eroa resistanssissa. Eron oletetaan johtuvan ainakin suurelta osin hydratsiinin kalvoon aiheuttamista typpiepäpuhtauksista, jotka tekevät RGO:sta n-tyyppin puolijohteen.  $\text{NaBH}_4$ -pelkistyksessä kyseisiä epäpuhtauksia ei esiinny.

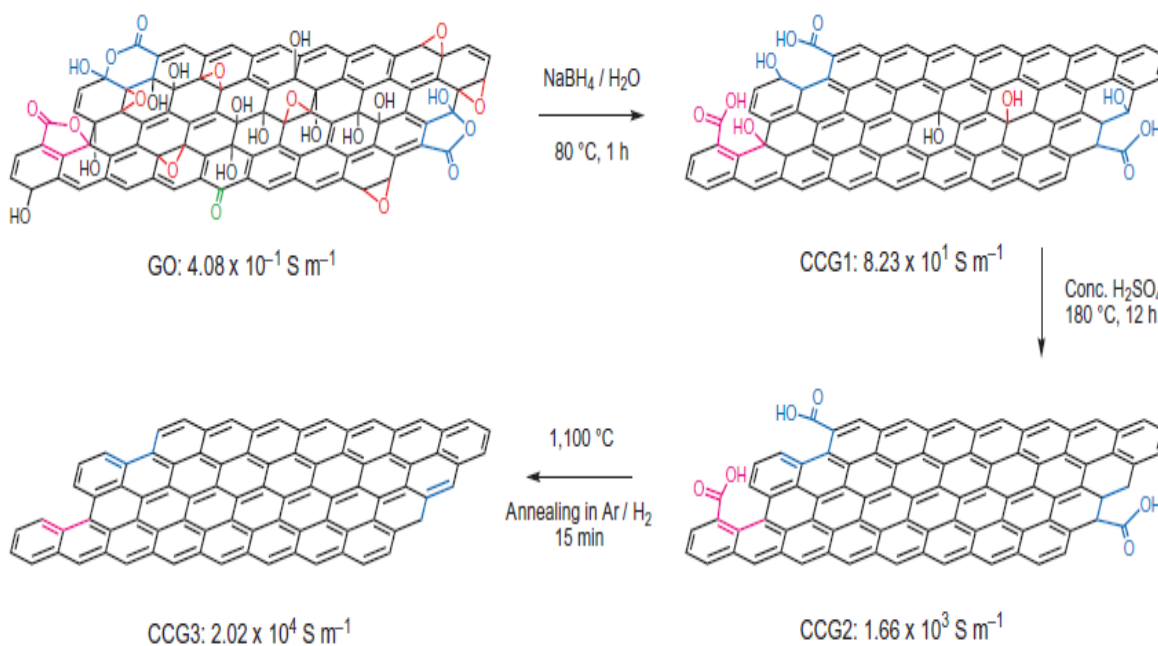
XPS-spektrissä (kuva 6) havaittiin selkeä C-O-, C=O- ja O-C=O-piikkien pieneneminen  $\text{NaBH}_4$ -pitoisuuden kasvaessa.<sup>46</sup> Pienillä pitoisuuksilla havaittiin lähinnä karbonyyliryhmien muuttuminen C-O-sidoksiksi ja karboksyyliiryhmien osittainen pelkistyminen. Suuremmilla pitoisuuksilla havaittiin karbonyyliryhmien hävinneen lähes kokonaan ja C-O -sidostenkin vähentyneen selkeästi. Epoksidi ja hydroksyyliiryhmien häviäminen pelkistämällä havaittiin myös NMR-mittauksilla. Pienillä pitoisuuksilla spektrissä havaittiin myös boorioksidikomplekseja, jotka hävisivät suurempia pitoisuuksia käyttäessä.



Kuva 6. Kuvassa nähdään grafiittioksidin, 15–150 mM  $\text{NaBH}_4$ -pitoisuuksilla pelkistettyjen RGO-kalvojen ja grafiitin XPS-spektrit, sekä 15 mM pelkistykseen B 1s- piikki. Piikit: 1=C=C, 2=C-C, 3= hydroksyyli- ja epoksidiryhmät, 4=karbonyyliryhmät, 5=karboksyyliiryhmät.<sup>46</sup>

XRD-mittauksissa havaittiin, että kerrostenvälinen etäisyys oli grafiitissa 3,38 Å ja grafiittioksidissa 8,27 Å. Kun pelkistyksessä käytettiin alhaisia  $\text{NaBH}_4$ -pitoisuuksia, etäisyyden havaittiin kasvavan 9,72 Å:iin.<sup>46</sup> Tämän arvellaan johtuvan syntyvistä boorioksidikomplekseista. Suuremmilla pitoisuuksilla boorioksidikompleksit kuitenkin häviävät muiden funktionaalisten ryhmien kanssa ja kerrostenvälinen etäisyys laskee 3,73 Å:iin.<sup>46</sup> Raman mittauksissa havaittiin D/G-suhteen kasvu pelkistyksessä noin 1,13:sta 1,7:ään<sup>46</sup> ja toisessa tutkimuksessa 0,88:sta 1,14:ään,<sup>50</sup> joten menetelmä on tässä suhteessa kuten hydratsiinipelkistys.

Käsittelmällä RGO:a  $\text{NaBH}_4$ -pelkistyksen jälkeen rikkihapolla on saatu parannettua materiaalin ominaisuuksia.<sup>51</sup> Menetelmä perustuu siihen, että rikkihappokäsittelyllä RGO:sta saadaan pelkistettyä alkoholit, joita  $\text{NaBH}_4$ -käsittelyllä ei saada poistettua kovin hyvin. Rikkihappokäsittelyllä jauhamaisen RGO:n johtavuus parani 20-kertaiseksi ja C:O-suhde kasvoi 4,78:1:stä 8,57:1:een. Ilman  $\text{NaBH}_4$ -käsittelyä rikkihapolla ei ole kovin merkittäviä vaikutuksia GO:iin. Kuumentamalla materiaalia  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  johtavuus parani vielä 12-kertaiseksi ( $2,02 \times 10^4\text{ S m}^{-1}$ ). NMR-spekreissä havaittiin  $\text{C}=\text{C}$ -sidosten lisääntyminen ja kuumennuksen jälkeen spektriin ilmestyi myös  $\pi \rightarrow \pi^*$  satelliittipiikki, joka kertoo delokalisoituneen  $\pi$ -verkoston palautumisesta. Sama huomattiin myös Raman-spektrin D/G-suhteesta.  $\text{NaBH}_4$ -pelkistyksen jälkeen suhde kasvaa 0,95:stä 1,91:een, mutta rikkihappokäsittelyn jälkeen suhde laskee jo 1,00:aan ja kuumennuksen jälkeen suhde on enää 0,82. Kuvasta 7 nähdään eri vaiheissa tapahtuvat reaktiot.



Kuva 7.  $\text{NaBH}_4$ -käsittelyn, rikkihappokäsittelyn ja kuumennuksen aikana tapahtuvat reaktiot GO:ssa.<sup>51</sup>

Menetelmän huono puoli on se, että  $\text{NaBH}_4$  hydrolysoituu vedessä. Reaktio on niin hidas, että juuri valmistettuja liuoksia, joissa on suuri ylimäärä  $\text{NaBH}_4$ :a, voidaan käyttää GO:n

pelkistämiseen, mutta hydrolysoitumisen vuoksi menetelmän skaalattavuus on kuitenkin epävarmaa.<sup>29</sup>

### 4.1.3. Alkaliliuokset

Kun GO:n vesiliuokseen lisätään KOH- tai NaOH-liuosta ja saadun liuoksen annetaan reagoida muutama minuutti kohotetussa lämpötilassa (50–90 °C), GO pelkistyy ja saadaan pysyvä RGO-suspensio.<sup>52</sup> Reaktio mekanismia ei tiedetä, mutta reaktion arvellaan toimivan käänteisesti happamissa oloissa tapahtuvaan grafiitin hapetukseen verrattuna.<sup>52</sup> Reaktio on havaittu olevan pH-riippuvainen ja nopeutuvan pH:n noustessa. Riittävän emäksisissä oloissa reaktio käynnistyy jo 15 °C lämpötilassa. Myös hydratsiini ja useimmat muut GO:n pelkistykseen käytetyt kemikaalit ovat emäksisiä ja tämä voikin osaltaan selittää niidenkin pelkistysmekanismeja.<sup>52</sup>

NMR-spektrin perusteella epoksidit ja hydroksyyliyhdyt vähenevät ja  $sp^2$ -hybridisoituneiden hiilien määrä kasvaa huomattavasti pelkistyksen aikana.<sup>52</sup> Myös XPS-spektristä huomataan selkeä lasku epoksidien ja hydroksyyliyhdyt määrässä sekä kasvu C:O-suhteessa. Spektristä huomataan myös aromaattisille yhdisteille tyypillisen  $\pi \rightarrow \pi^*$ -piikin ilmestyminen pelkistyksen jälkeen. Myös TGA vaikuttaisi todistavan pelkistymistä, koska RGO:n kuvaajassa ei havaita GO:n vastaavassa havaittavaa happiryhmien hajoamisesta johtuvaa jyrkkää laskua noin 150–175 °C lämpötilassa. XRD-mittausten ja AFM-kuvien perusteella RGO:n arvellaan olevan yksikerroksista.<sup>52</sup>

Menetelmä ei vaikuttaisi XPS- ja NMR-spektrien perusteella kuitenkaan pelkistävän GO:a yhtä tehokkaasti kuin edellä mainitut menetelmät. Tämä selittää osaltaan RGO-suspension pysyvyyttä (useita päiviä),<sup>52</sup> koska emäksisissä oloissa materiaaliin jääneiden negatiivisesti varautuneiden happiryhmien elektrostaattiset repulsiot stabiloivat liuosta.

Käyttämällä liuottimena veden sijaan metanolia ja NaOH:n tai KOH:n sijaan natriumhydridia (NaH) on saavutettu huomattavasti parempia tuloksia.<sup>53</sup> Reaktiossa NaH toimii GO:n pelkistimenä, mutta sen lisäksi sen tehtävänä on muodostaa metanolista metoksi-ioneja, jotka toimivat pelkistyksen jälkeen liuoksessa stabilisaattoreina.<sup>53</sup>

Metoksidi-ionit sitoutuivat RGO-levyihin, jolloin levyjen välille muodostui elektrostaattisia repulsioita ja tämän vuoksi liuos pysyi vakaana jopa kuukauden. Metoksidi-ionit voidaan poistaa RGO-levyjen pinnalta lisäämällä liuokseen vettä, jolloin levyt alkavat aggregoitumaan ja saostumaan. Menetelmä on hyvin nopea ja pelkistys tapahtui alle minuutissa.

Raman-spektrin perusteella pelkistyksen jälkeen D/G-suhde laski  $1,88 \pm 0,25$ :stä  $1,08 \pm 0,15$ :ta.<sup>53</sup> Tästä voidaan päätellä, että NaH-pelkistys korjaa RGO:n konjugoitunutta  $\pi$ -verkostoa ja yhtenäisten  $sp^2$ -hybridisoituneista hiilistä koostuvien alueiden keskimääräinen koko kasvaa toisin kuin hydratsiini- ja  $NaBH_4$ -pelkistyksissä. Myös IR-spektrissä havaittu amorfisesta hiilestä johtuvan piikin selkeä pieneneminen pelkistyksessä kertoo  $\pi$ -verkoston palautumisesta.<sup>53</sup> IR-spektristä havaitaan myös karbonyyliryhmien selkeä väheneminen pelkistyksessä.

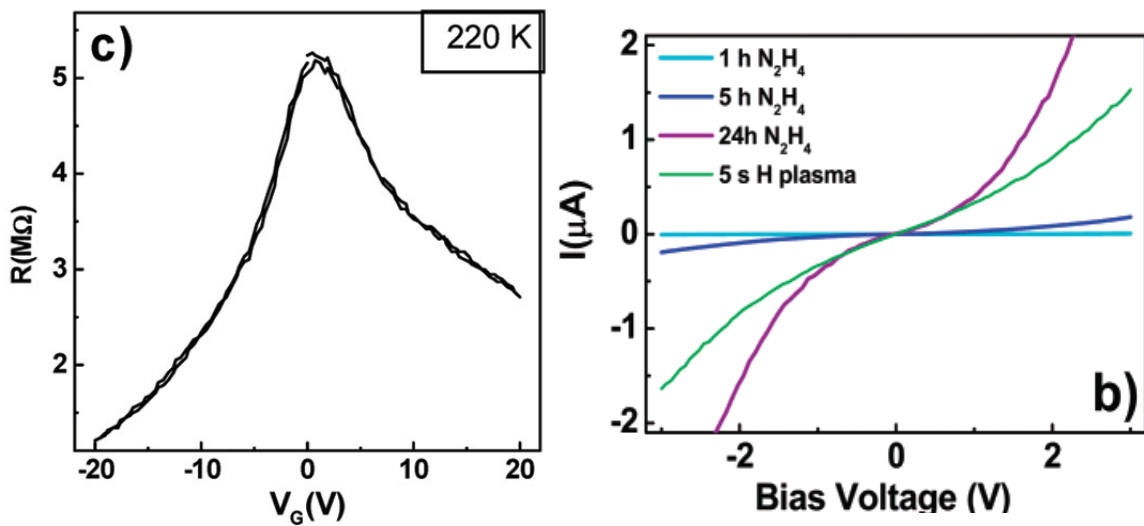
RGO-suspensiosta valmistetun kaksikerroksisen kalvon johtavuus oli  $4500\text{--}10625\text{ S m}^{-1}$  eli viisi kertalukua GO:n vastaavaa arvoa suurempi.<sup>53</sup> Materiaalilla havaittiin olevan hieman n-tyypin puolijohteen kaltaisia ominaisuuksia, jotka johtuvat todennäköisesti natriummetoksidi jäänteistä kalvossa. Elektronien liikkuvuudeksi kalvossa laskettiin  $100\text{--}400\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ S}^{-1}$  ja aukkojen liikkuvuudeksi  $300\text{--}600\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ S}^{-1}$ . I-V -käyrässä havaittiin epälineaarisia eksponentiaalisia ominaisuuksia, jotka kertovat siitä, että johtavien alueiden välissä on edelleen kidevirheitä.

#### 4.1.4. Hydrokinonit

Hydrokinonipelkistys tapahtuu vesi/etanoli-seoksessa ja pelkistys aikana on käytetty 20 tuntia.<sup>54</sup> Pelkistyksen aikana liuos muuttuu mustaksi ja Raman-spektrissä havaitaan piikkien liikkumista ja D/G-suhteen kasvaminen. Valmistetun RGO:n TGA-kuvaaja muistuttaa enemmän GO:n kuvaajaa kuin GN:n tai muissa tutkimuksissa saadun RGO:n kuvaajaa, joten materiaalissa on todennäköisesti vielä melko paljon happea sisältäviä funtionaaliaryhmiä, eikä pelkistys vaikuttaisi olevan kovin tehokas.

### 4.1.5. Vetyplasma

Vetyplasmakäsittelystä<sup>55,56</sup> on saatu RGO:a, jonka Dirac-kuvaaja on parempi kuin millään muulla RGO:lla (kuva 8).<sup>57</sup> Vetyplasmakäsittelyssä optimitulos saavutettiin 5-10 s altistuksella plasmalle ja käyttämällä 0,8 mbar painetta ja 30 W tehoa.<sup>55,56</sup> D/G-suhteesta Tuinstra-Koenig -yhtälön avulla laskettu  $sp^2$ -hybridisoituneen alueen keskimääräinen koko RGO:ssa oli 6 nm.<sup>56</sup> Kuvassa 9 on esitetty vetyplasmalla pelkistetyin kalvon I-V -käyrä hydratsiinilla pelkistettyjen kalvojen vastaaviin verrattuna. Vetyplasmalla pelkistetyin kalvon käyrä on selkeästi lineaarisempi kuin hydratsiinilla pelkistettyjen, joten vetyplasmalla saadaan selkeästi paremmin johtavaa RGO:a.<sup>56</sup>



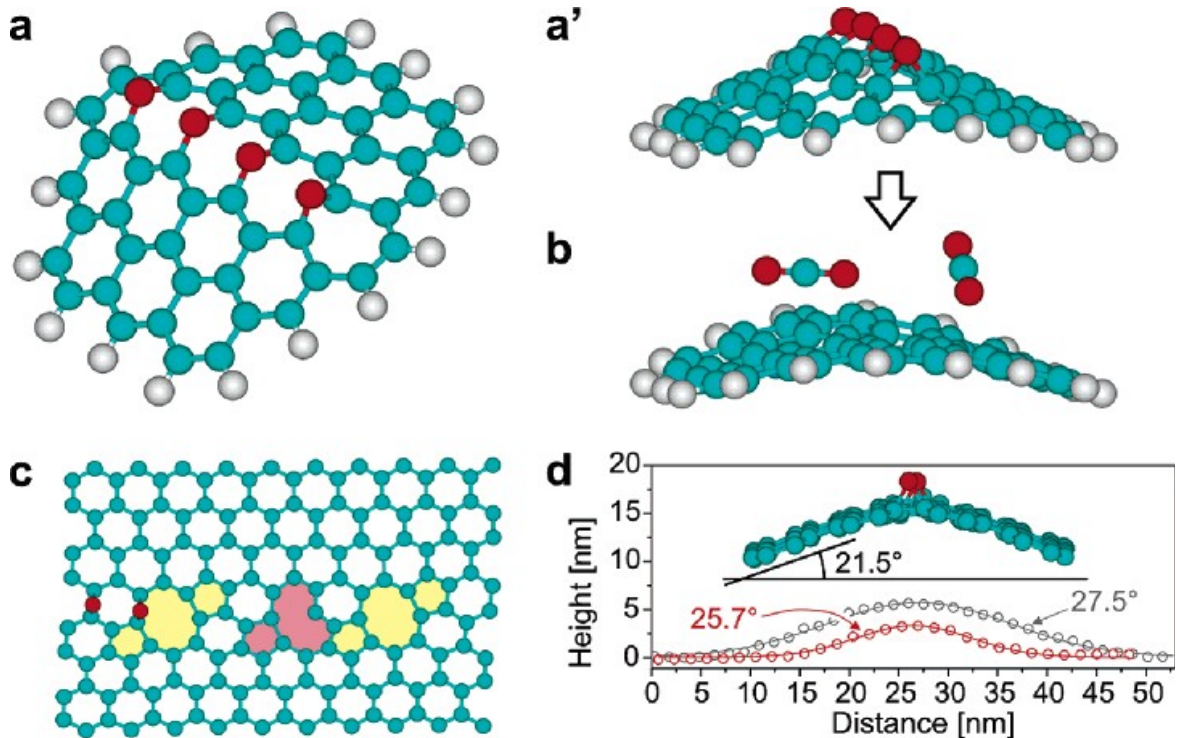
Kuva 8. RGO:n resistanssi porttijännitteen funktiona (Dirac-kuvaaja) 220 K lämpötilassa heliumkaasussa.<sup>55</sup>

Kuva 9. Hydratsiinilla eri aikoja pelkistetyin ja vetyplasmalla pelkistetyin RGO:n I-V -käyrät.<sup>56</sup>

## 4.2. Terminen pelkistys

GO voidaan pelkistää myös lämpötilan avulla. Tällöin myös grafiittioksidin hajottamisessa GO:ksi käytetään usein lämpöshokkia, jolloin GO pelkistyy osittain jo kerroksia toisistaan irrotettaessa. Mikäli GO:n valmistamisessa käytetään ultraäänikäsittelyä, itse pelkistyksessä havaitaan lämpöshokkikäsittelyssäkin havaittava massahäviö. Termisessä

pelkistyksessä syntyy aina myös aukkoja RGO:n kiderakenteeseen.<sup>36</sup>

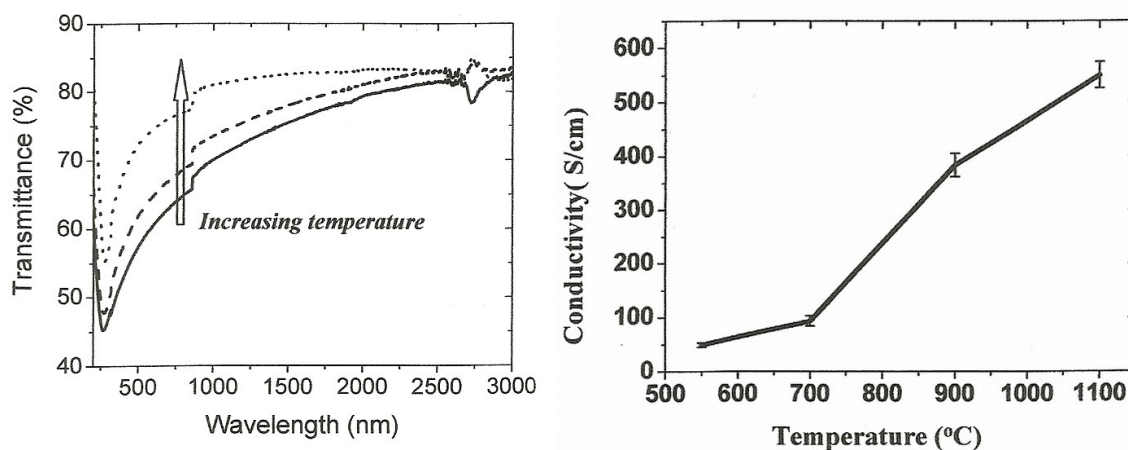


Kuva 10 Hapetuksessa syntynyt lineaarinen epoksidirykelmä GO:ssa a) päältä katsottuna ja a') sivusta katsottuna, b) pelkistämässä levystä irtoavat CO<sub>2</sub>-ryhmät, c) RGO-levy, josta nähdään syntyneet aukot rakenteessa ja d) epoksidien aiheuttama ja pelkistyksen jälkeinen levyn rypistyminen.<sup>36</sup>

Kuvasta 10 nähdään mahdollinen RGO:n rakenne epoksidien pelkistyksen jälkeen. Hapetuksessa epoksidit sijoittuvat usein vierekkäin, jolloin pelkistyksessä syntyy alueita, joilla on paljon aukkoja. Kuvassa 10 c nähtävät pelkistyksessä syntyneet 5-8-5-rengarakenteet (keltainen) ovat hyvin pysyviä ja rakenne säilyy kuumennettaessa 3000 K lämpötilaan asti. Kuvasta 10 d puolestaan nähdään, että epoksidirykelmän aiheuttama levyn rypistyminen säilyy osittain myös pelkistyksen jälkeen.

Kuumentamalla GO-kalvoja 1100 °C:een on valmistettu kalvoja, joiden neliöalan resistanssi on  $3,5 \times 10^1 \text{ k}\Omega \text{ sq}^{-1}$  eli melkein neljä kertalukua parempi kuin samassa tutkimuksessa mitattu hydratsiinikaasulla pelkistetyn kalvon neliöalan resistanssi  $2,2 \times 10^5 \text{ k}\Omega \text{ sq}^{-1}$ .<sup>7</sup> Korkea lämpötila vaaditaan hyvän johtavuuden saavuttamiseksi, sillä toisessa

tutkimuksessa havaittiin, että 1100 °C:een kuumennetun kalvon johtavuus oli yhtä kertalukua parempi kuin 550 °C:een kuumennetun kalvon.<sup>26</sup> Suurempi lämpötila myös lisäsi kalvon transmittanssia yli 300 nm aallonpituuden säteilylle, mikä viittaa konjugoituneen  $\pi$ -verkoston palautumiseen. Kuvasta 11 nähdään 10 nm paksun termisesti pelkistetyn RGO-kalvon transmittanssin ja johtavuuden riippuvuus käytetystä pelkistys lämpötilasta. 1100 °C lämpötilassa pelkistetyn kalvon (transmittanssi 70,7 %) johtavuus oli  $5,5 \times 10^4 \text{ S m}^{-1}$  ja neliöalan resistenssi oli  $1,8 \pm 0,08 \text{ k}\Omega \text{ sq}^{-1}$ .<sup>26</sup> 30 nm paksun kalvon johtavuus oli jo  $7,27 \times 10^4 \text{ S m}^{-1}$  ja neliöalan resistenssi  $0,46 \pm 0,03 \text{ k}\Omega \text{ sq}^{-1}$ . Johtavuuden paraneminen johtuu siitä, että paksummassa kalvossa voi ajatella olevan useampia yksittäisiä RGO-kerroksia, jolloin suuremmassa osassa kalvoa on ainakin jossain kerroksessa johtava konjugoitunut  $\pi$ -verkosto.<sup>26</sup> Toisessa tutkimuksessa 1100 °C lämpötilassa pelkistetyn 92 % transmittanssin omaavan kalvon resistenssi ja johtavuus olivat  $7,4 \text{ k}\Omega \text{ sq}^{-1}$  ja  $1,7 \times 10^4 \text{ S m}^{-1}$ .<sup>58</sup> Paksuimmalla kalvolla (transmittanssi 0 %) 1100 °C lämpötilassa tapahtuneen pelkistykseen jälkeen kalvon johtavuus oli  $2,4 \times 10^5 \text{ S m}^{-1}$  ja resistanssi  $0,42 \text{ k}\Omega \text{ sq}^{-1}$ .<sup>58</sup>

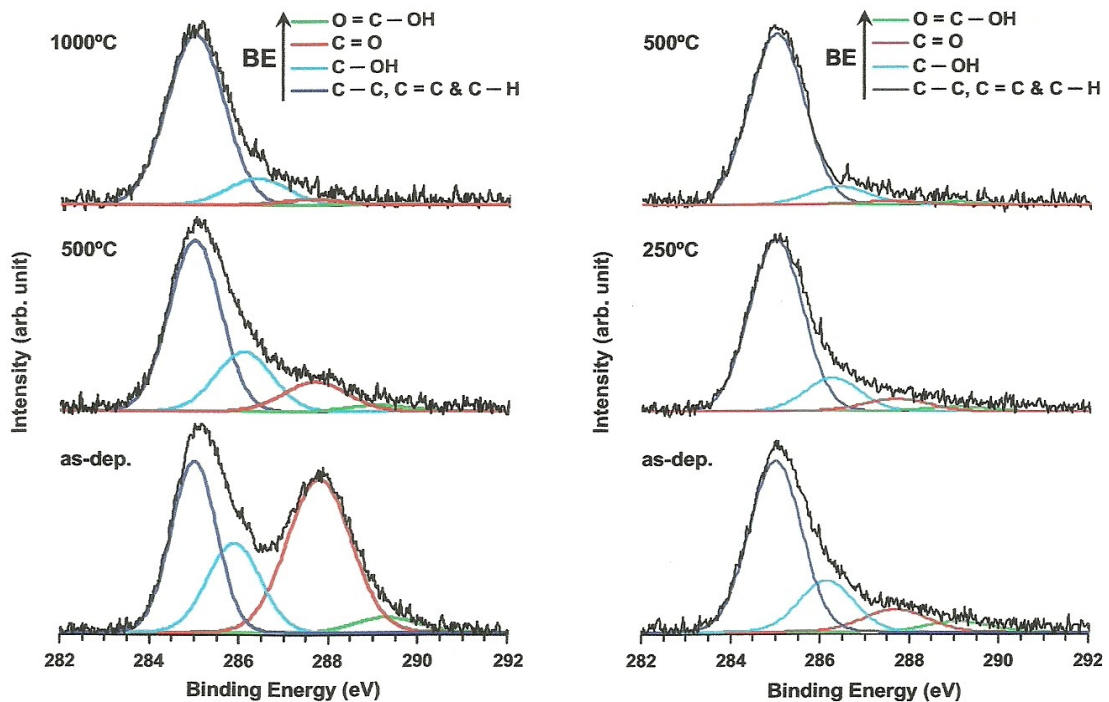


Kuva 11. RGO-kalvon transmittanssin ja johtavuuden riippuvuus pelkistyslämpötilasta. Transmittanssin kuvaajassa pisteiviiva on 1100 °C, katkoviiva 700 °C ja yhtenäinen viiva 550 °C lämpötilassa pelkistetyn RGO-kalvon transmittanssi.<sup>26</sup>

Edellä esitetystä lämpötilariippuvuudesta huolimatta kaksivaiheisen 500 °C:ssa tapahtuvan pelkistykseen on kuitenkin havaittu olevan yhtä tehokas menetelmä kuin yksivaiheinen 1000 °C lämpötilassa tapahtuva pelkistys.<sup>59</sup> Menetelmässä lämpöshokin avulla

grafiittioksidista valmistettu GO pelkistetään aluksi 500 °C lämpötilassa 30 minuuttia ja vasta sen jälkeen valmistetaan kalvo Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si-substraatille. Valmistettu kalvo pelkistettiin uudelleen 500 °C:ssa 5 min ajan. Näin saatua kalvoa vertailtiin 5 min ajan 1000 °C lämpötilassa pelkistettyyn kalvoon.

Molempien kalvot olivat enimmäkseen kaksi- tai kolmekerroksisia. Yksivaiheisella menetelmällä yhden kerroksen paksuus pieneni 1000 °C:ssa tapahtuvassa pelkistyksessä 1,35 nm:sta 0,37 nm:iin ja 500 °C:een pelkistyksen jälkeen kerrospaksuus oli 0,76 nm.<sup>59</sup> Kaksivaiheisessa pelkistyksessä yhden kerroksen paksuus oli ennen pelkistystä 0,9 nm ja pelkistyksen jälkeen 0,36 nm. XPS-spektreissä havaittiin normaali happiryhmien

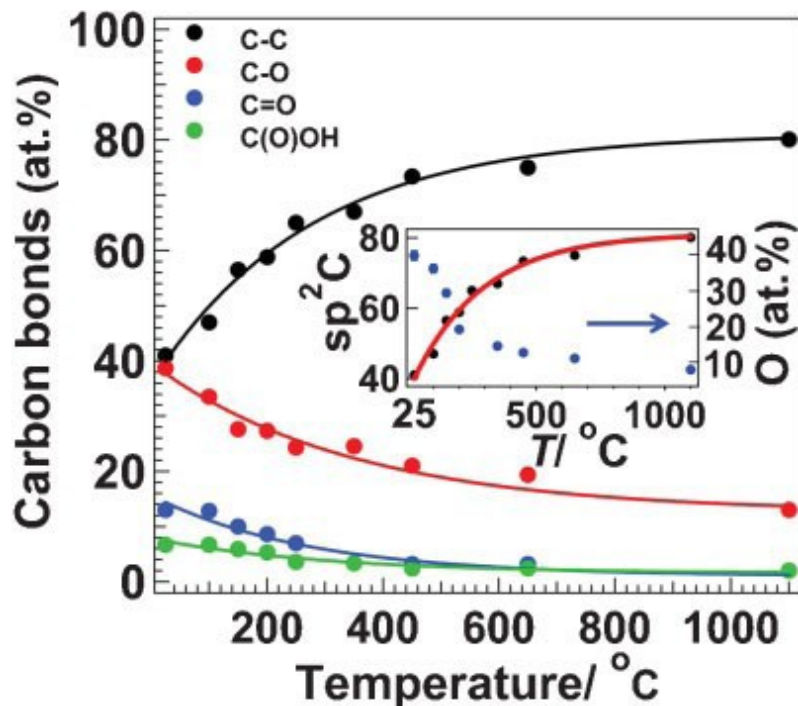


Kuva 12. Vasemmalla on yksi- ja oikealla kaksivaiheisella menetelmällä valmistetun kalvon XPS-spektrit eri lämpötiloissa.<sup>59</sup>

poistuminen ja pienen OH-ryhmämäärän säilyminen. Yksivaiheisen menetelmän jälkeen kalvon C:O-suhde oli 12,4:1 1000 °C:ssa tapahtuvan pelkistyksen jälkeen ja 6,3:1 500 °C lämpötilassa tapahtuvan pelkistyksen jälkeen, kun taas kaksivaiheisen pelkistyksen jälkeen suhde oli 13,6:1.<sup>59</sup> Kaksivaiheinen pelkistys tehoi siis ainakin tässä tutkimuksessa paremmin kuin huomattavasti korkeammassa lämpötilassa suoritettu yksivaiheinen

pelkistys.

Kuvasta 13 puolestaan nähdään RGO-kalvon erilaisten hiilidosten määrä lämpötilan funktiona ultravakuumpelkistyksessä ja havaitaan pieni happiryhmien väheneminen lämpötilan noustessa vielä yli 1000 °C lämpötilassa. Pienemmästä kuvasta nähdään  $sp^2$ -hybridisoituneiden hiilien ja hapen määrät lämpötilan funktiona. Nähdään, että  $sp^2$ -hybridisoituneiden hiilien määrä kasvaa samalla, kun hapen määrä kalvossa vähenee. 1100 °C lämpötilaan kuumennuksen jälkeen  $sp^2$ -hybridisoituneiden hiilien määrä on 80 % ja C:O-suhde 12,5:1.<sup>49</sup> Raman-spektrin D/G-suhde laski pelkistyksessä hieman ja suhteen perusteella kalvon  $L_a$  oli noin 2,8 nm. Kalvon johtavuudeksi mitattiin  $5,5 \times 10^4 \text{ S m}^{-1}$  ja trasmittanssiksi 85 %.<sup>49</sup>



Kuva 13. Eri lämpötiloissa pelkistetyistä kalvosta mitatuista XPS-spektreistä päätellyt sidosmäärät lämpötilan funktiona. Pienessä kuvassa punainen viiva kuvaa  $sp^2$ -hybridisoituneiden hiilien määrää ja siniset pisteet hapen määrää.<sup>49</sup>

GO:n pelkistystä on tutkittu myös alhaisissa lämpötiloissa (alle 300 °C), mutta menetelmillä ei saada pelkistettyä GO:a yhtä tehokkaasti kuin korkean lämpötilan

menetelmillä.<sup>60,61</sup> Liuottamalla GO:a propyleenikarbonaattiin ja kuumentamalla suspensiota 150 °C lämpötilassa 12 h ajan saatiin valmistettua pysyvä RGO-suspensio.<sup>60</sup> Suspensiosta valmistettiin 700 nm paksua paperinkaltaista RGO:a, jossa kerrosten väliseksi etäisyydeksi XDR-mittausten perusteella saatiin 0,36 nm. XPS-spektrissä havaittiin happiryhmien vähentymistä ja C:O-suhteeksi mitattiin 8.3:1. Paperimaisen RGO:n johtavuudeksi mitattiin 2100 S m<sup>-1</sup>, joka saatiin paranemaan 5250 S m<sup>-1</sup> kuumentamalla paperimaista RGO:a 12 tuntia 250 °C lämpötilassa.<sup>60</sup>

Alhaisissa lämpötiloissa pelkistykseen on käytetty myös mikroaaltouunia, jossa dimetyyliasetamidi/vesi -liuokseen liuotettua GO:a kuumennettiin 10 minuuttia 800 W teholla.<sup>61</sup> IR- ja XPS-spektreistä sekä TGA-mittauksista havaittiin, että GO pelkistyy ainakin osittain, mutta RGO:n C:O-suhde oli vain 4,5:1 ja Raman-spektrin mukaan D/G-suhde ei juurikaan muuttunut. Lisäksi pelkistyksen jälkeen valmistetun paperimaisen RGO:n johtavuus oli vain 200 S m<sup>-1</sup>, joten menetelmä ei vaikuta kovin käyttökelpoiselta. Toisessa tutkimuksessa mikroaaltouunia käytettiin myös grafiittioksidin kerrosten toisistaan irrottamiseen pelkistyksen yhteydessä.<sup>62</sup> Näin valmistetun RGO-jauheen BET-pinta-ala oli 463 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, johtavuus 274 S m<sup>-1</sup> ja C:O-suhde 2,75:1.

Tutkimalla GO:n termistä pelkistystä eri kaasuissa ja ultravakuumissa on havaittu, että pelkistys on tehokkaita ultravakuumissa.<sup>48</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si-substraatille valmistettuja GO-kalvoja pelkistettiin argonilmakehässä ja argonin ja vedyn seoksessa käyttämällä 1000 °C pelkistyslämpötilaa ja 30 min kuumennusaikaa. Ultravakuumissa kalvoa pelkistettiin 900 °C lämpötilassa 15 min ajan.

XPS-spektrin C1-piikistä havaittiin, että argonilmakehässä happea sisältävien ryhmien piikit hävisivät lähes kokonaan ja argon/vety-seoksessa piikit pienenevät huomattavasti kuumennuksessa.<sup>48</sup> O1-piikistä puolestaan pääteltiin, että kuumennuksen jälkeenkin RGO:ssa oli vielä OH-ryhmiä, mutta muut funktionaaliset ryhmät oli saatu poistettua. Myös ultravakuumissa suoritettua kuumennusta jälkeen havaittiin OH-ryhmiä lukuun ottamatta hapen poistuneen materiaalista.

1000 °C lämpötilaan kuumennuksen jälkeen argonkaasussa pelkistetyn GO:n C:O-suhde oli 12,4:1 ja argon/vety-seoksessa pelkistetyn 11,36:1, kun pelkistämättömän GO:n vastaava oli 2,8:1. Ultravakuumi kuumennuksen jälkeen C:O-suhde oli 14.1:1.<sup>48</sup> Kalvoista suoritettujen Raman-mittausten mukaan D/G-suhde ei juurikaan muutu kaasuissa suoritettujen pelkistysten aikana, mutta laskee hieman ultravakuumikumennuksen aikana.<sup>48,49</sup>

Pelkistämällä lämpöshokilla toisistaan irrotetut GO-levyt vetykaasussa 450 °C lämpötilassa (2 h) saatiin RGO:ta, jonka C:O-suhteen havaittiin XPS-mittausten perusteella olevan 10,8–14,9:1.<sup>37</sup> Grafiittioksidin vastaava arvo oli 1,7–2,5:1 ja pelkän lämpöshokkikäsitellyn jälkeen materiaalin C:O-suhde oli 5,6-7,9:1. Keinotekoisesta grafiitista valmistetun yksikerroksisen RGO:n johtavuus oli  $1 \times 10^5 \text{ S m}^{-1}$  ja I-V käyrä oli lähes samanlainen kuin mekaanisesti valmistetun GN:n.<sup>37</sup> Tämä tutkimus on siis jossain määrin ristiriitainen sekä lämpötilariippuvuuden, että ultravakuumikumennuksen tehokkuuden suhteen, sillä C:O-suhde on parempi kuin millään edellä mainitulla termisellä menetelmällä ja johtavuuskin parempi kuin muilla yhtä ohuilla kalvoilla. Ultravakuumikumennuksen tehokkuuden todenneessa tutkimuksessa ei tosin käytetty lainkaan puhdasta vetykaasua. Arvoihin voi vaikuttaa myös se, että tutkimuksessa käytettiin lähtöaineena keinotekoisia grafiittia yleisesti käytetyn luonnon grafiitin sijaan.

Termisen pelkistykseen etu on se, ettei siinä vaadita kemiallisessa pelkistyksessä käytettäviä myrkyllisiä vai vahvasti emäksisiä kemikaaleja. Vaadittavat lämpötilat ovat kuitenkin hyvin korkeita, joten tarvittavat laitteistot ja energiamäärät nostavat materiaalin hintaa teollisessa tuotannossa. Menetelmä ei myöskään sovellu liuosten pelkistykseen korkean lämpötilan vuoksi. Lisäksi menetelmässä aiheutuu enemmän aukkoja rakenteeseen kuin kemiallisessa pelkistyksessä. Aukoista huolimatta RGO:n johtavuus on hyvää luokkaa, mutta rakennevirheiden vaikutusta materiaalin mekaanisiin ominaisuuksiin ei ole juurikaan tutkittu.<sup>29</sup>

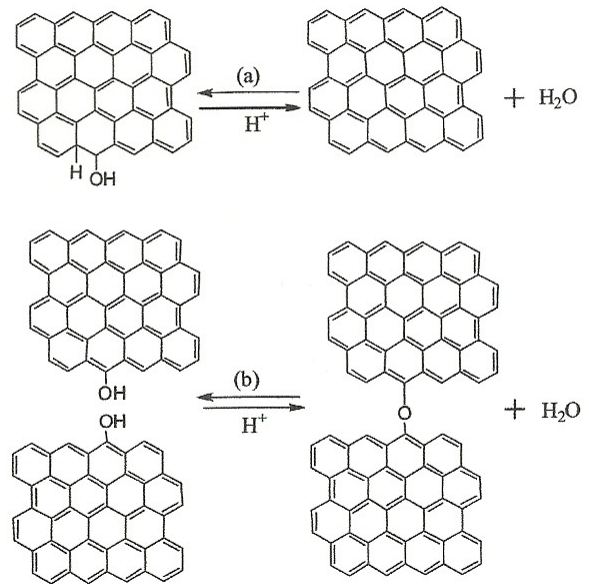
### 4.2.1. Solvotermäinen pelkistys

Solvotermisessä pelkistyksessä kuumennus tapahtuu nestefaasissa ja kohotetussa paineessa. Menetelmässä on käytetty liuottimina esimerkiksi dimetyyliformamidia (DMF),<sup>63</sup> dimetyylisulfoksidia (DMSO),<sup>64</sup> etanolia, 1-butanolia ja etyleeniglykolia<sup>65</sup> sekä vettä.<sup>65,66</sup> Solvotermisen menetelmän käyttö on siitä helppoa, että siinä tarvitaan vain autoklaavi tai vastaava nesteen kuumennukseen sopiva laitteisto. Menetelmä on myös mahdollista laajentaa teollisuudessa yleisesti käytettäviin eräprosessointilaitteistoihin, mikä mahdollistaisi suuren mittakaavan tuotannon.<sup>66</sup> Menetelmässä käytettävä suljettu systeemi, jossa on korkea lämpötila ja paine, auttaa konjugoituneen  $\pi$ -verkoston toipumista pelkistuksen jälkeen ja siten vähentää virheitä rakenteessa.<sup>67</sup> Solvotermistä menetelmää käyttäessä on myös mahdollista säädellä GO:n pelkistysastetta säätämällä lämpötilaa ja painetta.<sup>66</sup> Menetelmässä ei myöskään tarvita lähellekään yhtä korkeita lämpötiloja kuin edellä esitellyssä termisessä pelkistyksessä. Solvotermiset reaktiot ovat myös hyvin yleisesti käytettyjä nanomateriaalien yhteydessä, joten menetelmä mahdollistaa yhden astian synteesin erilaisille RGO-komposiittimateriaaleille.<sup>65</sup>

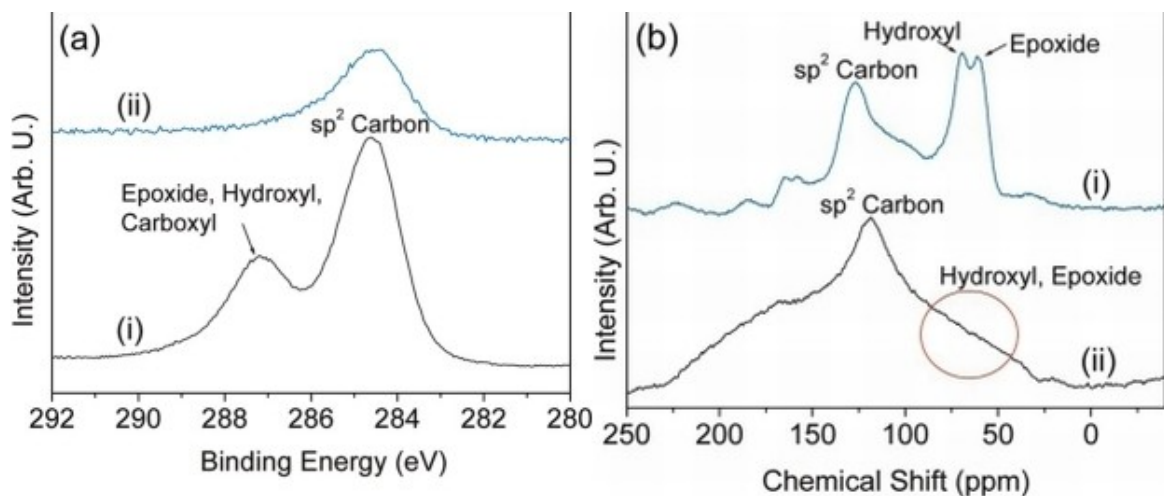
Menetelmässä voidaan käyttää liuottimena ylikriittistä vettä. Ylikriittisen veden voidaan ajatella toimivan happokatalyyttisenä pelkistimenä, koska vetyioni konsentraatio on ylikriittisessä vedessä huomattavasti suurempi kuin normaalissa nestefaasissa.<sup>66</sup> Hydrotermisessä menetelmässä ei tarvitse käyttää myrkyllisiä kemikaaleja, ja koska käytetään vain vettä, menetelmässä ei synny typpiäpuhtauksia kuten esimerkiksi hydratsiini pelkistyksessä.

Menetelmässä grafiittioksidin vesiliuosta pidettiin 6 tuntia 180 °C lämpötilassa, jolloin RGO saostui astian pohjalle.<sup>66</sup> Tutkimuksessa havaittiin, että vesiliuoksessa, jonka pH oli 11, saatiin valmistettua yksikerroksista RGO:a, kun taas vesiliuoksessa, jonka pH oli 3, vesiliuoksessa saatiin aggregoitunutta RGO:a. Reaktiomekanismin uskotaan olevan samankaltainen kuin happokatalyyttisessä alkoholin veden poistamisessa.<sup>66</sup> Kuvasta 14 nähdään mahdollinen intramolekylaarinen ja intermolekylaarinen reaktio. Happamassa grafiittioksidiliuoksessa OH- ja COOH-ryhmät eivät ole deproituneet, joten levyjen välissä ei ole elektrostaattisia repulsioita, eivätkä levyt irtoa kovin hyvin toisistaan. Tällöin

pelkistäessä tapahtuu enimmäkseen intermolekylaarinen reaktio, jossa syntyy aggregoitunutta RGO:a. Syntyneet RGO-levyt ovat toisissaan kiinni kovalenttisesti, eikä niitä saa erotetuksi toisistaan edes ultraäänikäsittelyllä konsentroidussa emäksisessä liuoksessa. Emäksisessä liuoksessa OH- ja COOH-ryhmät puolestaan ovat O<sup>-</sup> ja COO<sup>-</sup>-muodossa, jolloin sähkökemialliset repulsiot auttavat grafiittioksidin hajoamista GO:ksi, ja pelkistys reaktio tapahtuu lähinnä intramolekylaarista reittiä.<sup>66</sup>



Kuva 14. a) intramolekylaarinen ja b) intermolekylaarinen reaktio.<sup>66</sup>



Kuva 15. a) XPS-spektri ja b) NMR-spektri, joissa i) on ennen pelkistystä ja ii) pelkistymisen jälkeen.

XPS-spektrin (kuva 15 a) mukaan happea sisältävät funktionaaliset ryhmät saatiin poistettua. Sp<sup>2</sup>-hybridisoituneen hiilen suhteellinen määrä sp<sup>3</sup>-hybridisoituneeseen hiileen nähden kasvoi pelkistäessä 1,8:sta 5,6:een. RGO:sta ei löytynyt hapen ja hiilen lisäksi muita aineita. Myös NMR-spektrissä (kuva 15 b) havaittiin selkeä happea sisältävien

ryhmien määrän väheneminen ja  $sp^2$ -hybridisoituneiden hiilien määrän lisääntyminen. AFM-mittausten mukaan levyn paksuus pieneni pelkistäessä 1,5 nm:stä 0,8 nm:iin.<sup>66</sup> Samassa tutkimuksessa kemiallisesti pelkistettyjen levyjen paksuus oli 1,0 nm.

Raman-spektrissä D/G-suhteen havaittiin muuttuvan pelkistyksessä 0,96:sta 0,90:een. Tämän arvellaan todistavan, että hydrotermaalinen pelkistys korjaa kidevirheitä pelkistämisen lisäksi.<sup>66</sup> Samassa tutkimuksessa hydratsiinilla pelkistetyn GO:n vastaava arvo oli 1,44, koska hydratsiini ei korjaa hapen poistamisesta aiheutuneita virheitä rakenteessa. Virta-jännite mittaukset osoittivat, että RGO oli sähköä johtava.

DFM:a liuottimena käyttäessä liuokseen lisättiin hydratsiinia toimimaan pelkistimenä.<sup>63</sup> Erona hydrotermiseen menetelmään oli myös 12 tunnin pelkistysaika. Raman-mittauksissa ja sähköisissä mittauksissa huomattiin, että solvotermisesti saatiin laadukkaampaa RGO:ta kuin alhaisissa lämpötiloissa pelkistämällä. Samalla huomattiin kuitenkin myös se, että toisin kuin veden kanssa, D/G-suhde ei pienentynyt vaan kasvoi lämpötilaa nostaessa.<sup>63</sup> 180 °C lämpötilassa tapahtuvassa pelkistyksessä arvo kasvoi noin 1,2:sta noin 1,45:een. Tämä viittaisi siihen, ettei menetelmä korjaisi pelkistyksestä aiheutuvia rakennevirheitä yhtä hyvin kuin hydroterminen menetelmä. Samassa tutkimuksessa solvotermistä pelkistystä käytettiin myös eri tavalla valmistettuun GO:n, jota tutkimuksen tekijät eivät kutsuneet GO:ksi sen alhaisemman hapetusasteen ja suuremman johtavuuden vuoksi. Tällä materiaalilla D/G-suhde laski pelkistyksessä noin 0,94:stä noin 0,28:aan.<sup>63</sup>

Alkuaineanalyysin mukaan RGO:n C:O-suhde oli 16,1:1 ja eri tavalla hapetetussa, jossa alkujaankin C:O-suhde oli 29,4:1, suhde oli pelkistyksen jälkeen 66,7:1.<sup>63</sup> Molemmissa materiaaleissa havaittiin myös hydratsiinista tai DFM:sta johtuvia typpiäjämiä. Molempien materiaalien I-V -kuvaajat todistivat, että materiaalit olivat johtavia. Normaalin RGO:n kuvaajassa oli nähtävissä eksponentiaalisia ominaisuuksia, kun taas vähähappisemman materiaalin kuvaaja oli lineaarinen, mitä voisi odottaa laadukkaalta GN:lta. Normaalin RGO:n resistiivisyys oli yli 100-kertainen vähähappisempaan materiaaliin verrattuna.

DMSO:a käyttäessä pelkistyminen voi johtua osaltaan rikkivedystä ( $H_2S$ ), jota muodostuu DMSO:n hajoamistuotteena  $180\text{ }^\circ\text{C}$  lämpötilassa. XPS spektrin mukaan C:O-suhde GO:ssa oli 2,1:1, solvotermisesti pelkistetyssä GO:ssa 8,3:1 ja samassa tutkimuksessa hydratsiinilla pelkistetyssä GO:ssa 8,7:1.<sup>64</sup> Raman-spektristä havaittiin D/G-suhteen pieneneminen pelkistäessä 1,30:stä 1,15:een. RGO:n johtavuus oli  $4308\text{ S m}^{-1}$ .<sup>64</sup>

Etanolia, 1-butanolia ja etyleeniglykolia käyttäessä reaktio aikaa vaihdeltiin 4 ja 48 tunnin välillä.<sup>65</sup> Tutkimuksessa käytettiin liuottimena myös vettä. Tutkimuksessa havaittiin, että pelkistyksessä tarvittava lämpötila laskee liuottimen pelkistyskyvyn kasvaessa. Etyleeniglykolille ja etanolille alin pelkistyslämpötila tutkimuksen mukaan oli  $120\text{ }^\circ\text{C}$  ja 1-butanolille  $160\text{ }^\circ\text{C}$ . Vedelle alin käytetty lämpötila oli  $180\text{ }^\circ\text{C}$ . Parhaaksi reaktio ajaksi tutkimuksessa todettiin 16 tuntia. Alle 8 tunnin pelkistyksen jälkeen osa materiaalista jäi pelkistymättä ja 16 tunnin jälkeen reaktio ei enää juurikaan edennyt. Tutkimuksessa myös todettiin, että paineella on suuri merkitys reaktiolle, eikä avoimessa astiassa kuumennus ole yhtä tehokasta edes pelkistävässä liuottimessa kuten etyleeniglykolissa. Parhaat C:O-suhteet eri liuottimella olivat 15,2:1 vedellä ( $200\text{ }^\circ\text{C}$ ), 12,3:1 etyleeniglykolilla ( $180\text{ }^\circ\text{C}$ ), 11,4:1 etanolilla ( $180\text{ }^\circ\text{C}$ ) ja 7,5:1 1-butanolilla ( $160\text{ }^\circ\text{C}$ ).<sup>65</sup> XRD-mittauksissa kerrostenvälinen etäisyys pieneni GO:n  $9,0\text{ \AA}$ :stä eri liuottimissa  $3,5\text{--}3,8\text{ \AA}$ :iin. Tutkimuksessa myös havaittiin, että käyttäessä vettä liuottimena GO:n massahäviö kuumennuksen aikana oli enimmillään  $3,5\%$ , kun taas muilla liuottimilla massahäviö oli  $8,3\text{--}8,9\%$ .<sup>65</sup> Tutkimuksesta voisi siis päätellä, että vesi on käytetyistä aineista paras liuotin solvotermiseen pelkistykseen.

Käyttämällä liuottimena N-metyylipyrrolidinonia (NMP) ( $200\text{--}240\text{ }^\circ\text{C}$ , 24 h) on valmistettu RGO:ta, jonka C:O-suhde oli 5,15:1.<sup>68</sup> Kun tämä materiaali kuumennettiin  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  lämpötilaan, suhde kasvoi 6,03:1:een. Paperimaisen RGO:n johtavuudeksi mitattiin ennen kuumennusta  $3,74 \times 10^2\text{ S m}^{-1}$  ja kuumennuksen jälkeen  $5,73 \times 10^4\text{ S m}^{-1}$ .

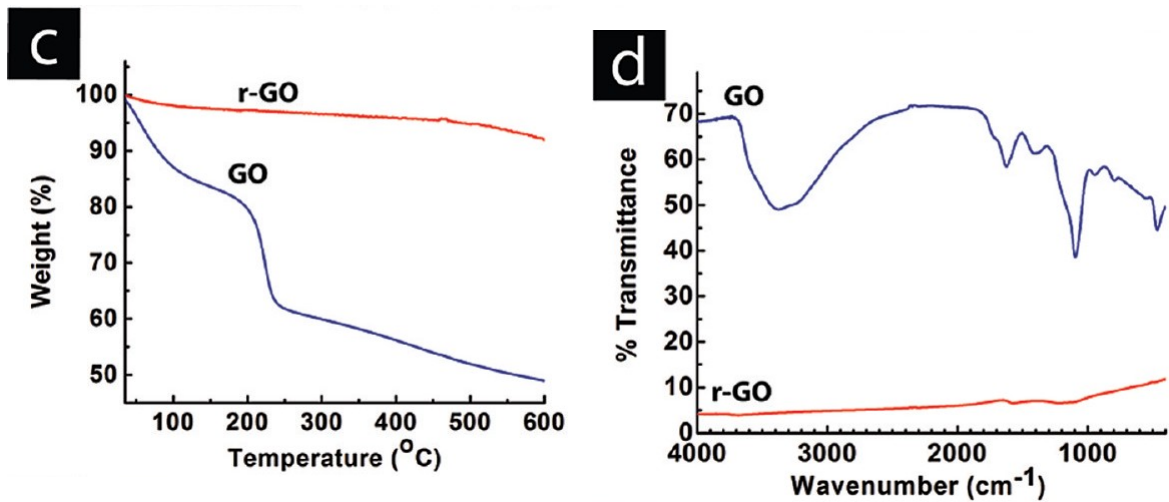
Solvotermisessä menetelmässä massahäviö on huomattavasti pienempää kuin termisessä pelkistyksessä, joten kidehilaan syntyy vähemmän aukkoja. Menetelmässä tarvitaan myös huomattavasti alhaisempia lämpötiloja kuin termisessä pelkistyksessä ja menetelmä olisi

helppo laajentaa teolliseen mittakaavaan, koska se on yhteen sopiva teollisuudessa käytettyjen laitteistojen kanssa. Käytettävien kemikaalien haitallisuus vaihtelee tietysti käytettävän liuottimen mukaan.

#### 4.2.2. Valoterminen pelkistys

Valotermisessä menetelmässä GO:n pelkistys tapahtuu nopean valovälähdyksen avulla. Välähdyksen johdosta GO:n lämpötila voi nousta 400–500 °C:een muutaman millisekunnin aikana.<sup>69</sup> Menetelmä on nopea, siinä ei tarvita haitallisia kemikaaleja ja sen voi suorittaa vaikka tavallisen kameran salamalaitteella. Menetelmällä on myös helppo valmistaa kuvioitua RGO-kalvoa peittämällä osat, joita ei haluta pelkistää. Pelkistys vaatii vähemmän energiaa typpikaasussa kuin ilmassa. Tämän arvellaan johtuvan GO:n tehokkaammasta kuumenuksesta alhaisemman vesipitoisuuden vuoksi.<sup>70</sup> Valotermisestä pelkistystä voidaan käyttää myös grafiittioksidin hajottamiseksi GO:ksi, sillä käyttämällä menetelmää grafiittioksidikalvoon kalvo laajenee 10-kertaiseksi kerrosten irrotessa toisistaan. Laajeneminen jää kuitenkin huomattavasti esimerkiksi 1050 °C lämpöshokkikäsitelystä, jossa laajeneminen on 500-1000 kertaista,<sup>36</sup> joten menetelmä ei ole kovin käyttökelpoinen grafiittioksin hajotuksen suhteen.

Pelkistämällä grafiittioksidikalvo ksenonlampun välähdyksellä alle 1 cm päässä kalvosta saatiin RGO:a, jonka C:O-suhde oli vain 4,23:1 ja kalvojen johtavuudeksi mitattiin vain 1000 S m<sup>-1</sup>.<sup>70</sup> Tämä viittaisi siihen, ettei pelkistys ole kovin tehokas. Kuitenkin pelkistämällä vaahtomaista GO:ta valotermisesti saatiin RGO:a, jonka C:O-suhde oli jo 12,98:1<sup>69</sup>, joten C:O-suhteen perusteella pelkistyminen on huomattavasti tehokkaampaa GO:sta kuin grafiittioksidista. Kuten kuvasta 16 nähdään, grafiittioksidista suoraan valmistetunkaan RGO:n TGA-mittauksissa ei kuitenkaan havaittu GO:lle tyypillisiä massahäviöitä yli 200 °C lämpötilassa ja FTIR-spektristä hävisi GO:lle tyypilliset piikit lähes kokonaan pelkistuksen aikana.<sup>70</sup> GO:sta valmistetun materiaalin BET- pinta-alaksi mitattiin 400–980 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.<sup>69</sup>

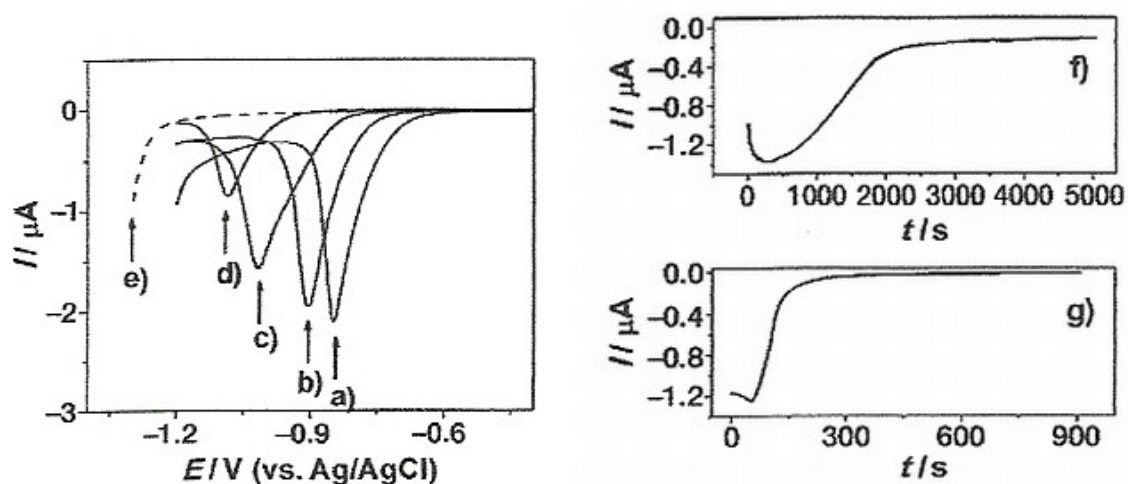


Kuva 16. Valotermisesti pelkistetyn RGO:n (kuvassa r-GO) ja GO:n c) TGA-kuvaaja ja d) IR-spektri.<sup>70</sup>

Menetelmällä ei siis saa pelkistettyä GO:ta yhtä hyvin kuin esimerkiksi korkeassa lämpötilassa suoritettussa pelkistyksessä. Menetelmä on kuitenkin hyvin nopea ja sovelluksiin, joissa ei tarvita kovin hyvää pelkistystä, menetelmä tarjoaa kätevän tavan valmistaa kuvioituja RGO-kalvoja. Menetelmällä ei voi pelkistää GO-liuoksia.

### 4.3. Sähkökemiallinen pelkistys

GO:a voidaan pelkistää myös sähkökemiallisesti. GO:sta muodostettiin kvartsisubstraatille noin 7  $\mu\text{m}$  paksu kalvo, elektrodit kytkettiin kalvon päihin ja lineaarinen pyyhkäisyvoltammetria ajettiin natriumfosfaattipuskurissa (Na-PBS, pH 4,12).<sup>71</sup> Pelkistyksen havaittiin alkavan -0,60 V:ssa ja saavuttavan maksimin -0,87 V:ssa. Virta-aika-kuvaajasta havaittiin ensimmäisten 300 s aikana nopeaa pelkistymistä, jonka jälkeen pelkistysnopeus heikkeni 2000 s asti ja hävisi taustavirran tasolle 5000 s kohdalla.



Kuva 17. Kvartsisubstraatilla olevan 7  $\mu\text{m}$  paksun GO-kalvon lineaaripyyhkäisy voltammogrammi pH:ssa a) 4,12, b) 7,22, c) 10,26 ja d) 12,11 sekä I/t-kuvaajat f) kvartsi- ja g) GC-substraateilla potentiaalissa -0,90 (vs. Ag/AgCl, pH 4,12).<sup>71</sup>

Pelkistuksen jälkeen kalvon paksuus oli 5  $\mu\text{m}$ . Alkuaineanalyysin mukaan RGO:n C:O-suhde oli 23,9:1 ja kalvon johtavuus oli  $8500 \text{ S m}^{-1}$ .<sup>71</sup> RGO:n TGA-käyrässä ei näy GO:n vastaavassa näkyvää massahäviötä alle 200 °C lämpötilassa. Raman-spektristä havaittiin tavanomaiset piikkien siirtymät ja, kuten muissakin sähkökemiallisissa pelkistyksissä, D/G-suhde kasvoi pelkistuksen myötä.<sup>71,72</sup> Tutkimuksessa havaittiin myös, että valmistetusta RGO-kalvosta voitiin irrottaa kerroksia ultraäänikäsittelyllä etanolissa ja tällä menetelmällä voitiin valmistaa yksikerroksisia kalvoja paksummista kalvoista.<sup>71</sup>

Pelkistysmekanismin selvittämiseksi tutkittiin pH:n vaikutusta pelkistykseen.<sup>71</sup> Kuvasta 17 nähdään pelkistyspiikin liikkuvan vasemmalle voltammogrammissa pH:n noustessa eli pelkistys tapahtuu helpommin happamissa oloissa. Tästä on päätelty, että pelkistys voi tapahtua kuvan 18 osoittamalla mekanismilla.



Kuva 18. Mahdollinen GO:n sähkökemiallisen pelkistyksen reaktiomekanismi.<sup>71</sup>

Tutkimuksessa tutkittiin myös elektrolyytin ja substraatin vaikutusta pelkistykseen. Taulukoista 1 ja 2 nähdään kyseisten pelkistysolosuhteiden muutoksen vaikutus C:O-suhteeseen.

| <b>Elektrolyytti</b>               | <b>C:O-suhde (pinta)</b> | <b>C:O-suhde (kappale)</b> |
|------------------------------------|--------------------------|----------------------------|
| 1 M pH 4,12 Na-PBS                 | 23,6:1                   | 23,9:1                     |
| 1 M pH 4,12 K-PBS                  | 23,5:1                   | 23,8:1                     |
| 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 23,2:1                   | 24,2:1                     |
| 1 M HCl                            | 26,3:1                   | 27,7:1                     |
| 1 M NaOH                           | 24,3:1                   | 24,6:1                     |
| 1 M KCl                            | 28,3:1                   | 28,1:1                     |

Taulukko 1. Eri elektrolyytissä potentiaalissa -0,9 V (vs. Ag/AgCl) pelkistettyjen kvartsisubstraattilla olleiden 7 µm paksujen RGO-kalvojen C/O-suhteet.<sup>71</sup> C/O-suhteet selvitetiin XPS-mittauksilla (pinta) ja alkuaineanalyysillä (kappale).

| <b>Substraatti</b> | <b>Koko</b>             | <b>Potentiaali<br/>(vs. Ag/AgCl)</b> | <b>C/O-suhde<br/>(pinta)</b> | <b>C/O-suhde<br/>(kappale)</b> |
|--------------------|-------------------------|--------------------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| kvartsi            | 5x4 cm <sup>2</sup>     | -0,90 V                              | 23,6:1                       | 23,9:1                         |
| lasi               | 7,5x2,5 cm <sup>2</sup> | -0,90 V                              | 23,5:1                       | 23,7:1                         |
| muovi              | 7,5x7,5 cm <sup>2</sup> | -0,90 V                              | 23,0:1                       | 23,5:1                         |
| lasihiili          | 3 mm halkaisija         | -0,90 V                              | 24,3:1                       | 24,9:1                         |
| kulta              | 1mm halkaisija          | -0,90 V                              | 23,9:1                       | 24,9:1                         |
| ITO                | 11x5 cm <sup>2</sup>    | -0,75 V                              | 24,2:1                       | 24,9:1                         |

Taulukko 2. Eri substraateille valmistettujen 7 µm paksujen Na-PBS-elektrolyytissä pelkistettyjen kalvojen C/O-suhteet.<sup>71</sup> C/O-suhteet selvitetiin XPS-mittauksilla (pinta) ja alkuaineanalyysillä (kappale).

Sähkökemiallisesti on pelkistetty GO-kalvojen lisäksi myös GO-suspensioita.<sup>73</sup> GO-modifioidun lasihiilelektrodin syklistä voltammogrammista havaittiin GO:n pelkistymisen alkavan -0,75 V (vs. SCE, pH 5,0) ja pelkistyspiikin huippu oli -1,2 V kohdalla. Kun GO-suspension pelkistys suoritettiin vakipotentialissa, havaittiin, että potentiaalissa -0,8 V saatiin osittain pelkistettyä GO:ta ja potentiaalissa -1,5 V RGO

saostui grafiittielektrodille, jolloin suspensio muuttui keltaisesta kirkkaaksi. Tutkimuksessa havaittiin myös, että negatiivisempi potentiaali nopeutti reaktiota. Pelkistuksen jälkeen elektrodiin tarttunut RGO liuotettiin veteen heiluttelemalla elektrodia vedessä. Sekä RGO:n että GO:n paksuudeksi saatiin AFM-kuvien perusteella 1,1 nm.<sup>73</sup> Raman-spektristä havaittiin D/G-suhteen kasvaminen pelkistuksen yhteydessä. RGO:n johtavuudeksi mitattiin  $3,5 \times 10^3 \text{ S m}^{-1}$ , kun samassa tutkimuksessa hydratsiinilla pelkistetyn GO:n johtavuudeksi saatiin  $3,1 \times 10^3 \text{ S m}^{-1}$ . Tutkimuksessa havaittiin myös, että suorittamalla pelkistys kohotetussa lämpötilassa tai kuumentamalla valmistettua RGO:ta voidaan vähentää materiaalin rakennevirheitä.<sup>73</sup>

Sähkökemiallisessa pelkistyksessä ei tarvita hydratsiinin kaltaisia vaarallisia kemikaaleja tai kalliita laitteistoja ja pelkistys voidaan suorittaa huoneenlämpötilassa. Menetelmä vaikuttaisi olevan tehokas ja nopea pelkistysmenetelmä, mutta menetelmää on vaikea soveltaa suurenmittakaavan valmistuksessa, koska suurien liuosmäärien pelkistys sähkökemiallisesti on varsin haastavaa ja menetelmä sopiikin lähinnä vain kalvojen pelkistykseen.

## 4.4. Valokatalyyttinen pelkistys

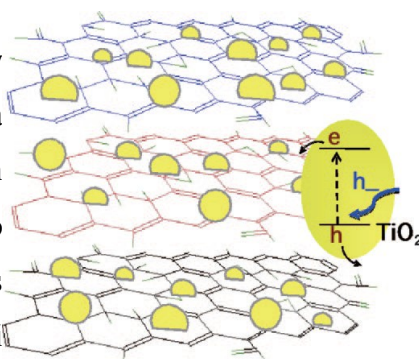
GO:n pelkistäminen on mahdollista myös valokatalyyttisellä reaktiolla. Menetelmässä GO sekoitetaan  $\text{TiO}_2$  tai  $\text{ZnO}$  nanopartikkeleihin, jotka viritetään UV-valolla, jolloin syntyvät elektronit siirtyvät GO:lle pelkistäen sen. Menetelmää on tutkittu valmistamalla  $\text{TiO}_2$ -kerroksen päälle GO-kalvo ja kuumentamalla  $\text{GO/TiO}_2$ -kalvo  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  lämpötilaan 30 minuutiksi.<sup>74</sup> Valokatalyyttistä pelkistystä varten  $\text{TiO}_2/\text{GO}$ -kalvot upotettiin etanoliin ja niitä säteilytettiin elohopea lampulla eripituisia aikoja huoneen lämpötilassa.

AFM-kuvien perusteella GO-kerroksen paksuus oli 1,7 nm eli kalvo oli paksumpi kuin yleensä.<sup>74</sup> Kalvon paksuus voi johtua levyjen välissä havaituista partikkelimaisista piirteistä. Kun levyt kuumennettiin  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , partikkelimaiset piirteet pinnalla vähenivät ja GO-kerroksen paksuus pieneni 1,1 nm. 4 h UV-säteilytyksen jälkeen levyjen paksuus oli 0,75–0,80 nm, joten GO oli pelkistynyt, mutta ei varmaankaan täydellisesti.<sup>74</sup>

XPS-mittauksista havaittiin, että kuumennuksen aikana syntyi Ti-C -sidoksia ja samalla OH-ryhmien määrä väheni hieman. UV-säteilytyksen aikana Ti-C -sidosten määrä ei muuttunut, mutta C-OH -, C=O -, ja O=C-OH -sidosten määrät vähenivät. Puolen tunnin säteilytyksen jälkeen kuumennuksen jälkeiseen kalvoon nähden C-OH -sidosten määrä oli vähentynyt 25 %, C=O -sidosten määrä 41 % ja O=C-OH -sidosten määrä 6 %. 4 h säteilytyksen jälkeen vastaavat luvut olivat 73 %, 85 % ja 72 %. Nähdään siis, että GO-levyt pelkistyivät RGO:ksi, mutta menetelmällä kaikkia funktionaalisia ryhmiä jäi RGO:iin pelkistytyn jälkeenkin. Näin saatua TiO<sub>2</sub>/RGO -kalvoa käytettiin *E. coli* bakteerien tuhoamiseen auringonvalon avulla. Testin jälkeen havaittiin, että C=O -sidokset olivat vähentyneet 28 % verrattuna ennen testiä suoritettuun mittaukseen.<sup>74</sup> Tästä voisi päätellä, että 4 h ei ole riittävän pitkä pelkistysaika. Testin jälkeen havaittiin myös pieni lisäys C-OH -sidosten määrässä, mikä voi johtua veden sitoutumisesta kalvoon testin yhteydessä. RGO-kalvot olivat kemiallisesti stabiileja testin jälkeen.<sup>74</sup>

Valokatalyyttistä pelkistystä on käytetty myös GO/TiO<sub>2</sub>-suspensioon.<sup>75,76</sup> Pelkistyessä suspension väri muuttuu vaalean ruskeasta tumman ruskeaksi tai mustaksi. Absorptiossa ei havaittu muutoksia, kun TiO<sub>2</sub> jätettiin pois suspensiosta.<sup>76</sup> UV-säteilytyksen jälkeen suspensio pysyy vakaana noin tunnin, jonka jälkeen komposiitin saostumisen astian pohjalle voi huomata. Sekoittamisella tai ultraäänikäsitteilyllä näyte saadaan uudelleen suspensioksi.<sup>76</sup>

Suspensiosta valmistetun kalvon AFM-kuvissa näkyy selkeästi TiO<sub>2</sub>-partikkeleita RGO-levyn päällä (kuva 19).<sup>76</sup> Partikkelit voivat sitoutua kalvoon fysisorption avulla, elektrostaattisesti tai varauksensiirto vuorovaikutusten kautta. Partikkelitiheys oli sama myös pelkistämättömässä kalvossa eli UV-säteilytys ei vaikuttanut partikkelien sitoutumiseen. RGO-levyjen paksuus oli 2 nm ja TiO<sub>2</sub>-partikkelien halkaisija 27 nm.



Kuva 19. RGO/TiO<sub>2</sub>-kalvon rakenne.<sup>76</sup>

Muodostamalla 2 tunnin UV-säteilytyksellä saadusta RGO/TiO<sub>2</sub>-suspensiosta 500 nm paksu kalvo ja kuumentamalla sitä 30 minuuttia 500 °C lämpötilassa saatiin kalvo, jonka neliöalan resistanssi oli 17,30 kΩ sq<sup>-1</sup>.<sup>75</sup> Ennen UV-säteilytystä resistanssi oli 782,30 kΩ sq<sup>-1</sup>, ja koska TiO<sub>2</sub> määrä ei muutu säteilytyksessä, resistanssin muutos johtuu GO:n pelkistymisestä. Toisessa tutkimuksessa 40 nm paksun GO/TiO<sub>2</sub>-kalvon resistanssiksi mitattiin 1170 ± 525 kΩ sq<sup>-1</sup> ja RGO/TiO<sub>2</sub>-kalvon 152 ± 41,6 kΩ sq<sup>-1</sup>.<sup>76</sup> 40 nm paksun GO/ZnO-kalvon resistanssi puolestaan on mitattu 2920 ± 535 kΩ sq<sup>-1</sup> ja RGO/ZnO-kalvon resistanssi 81,7 ± 25,8 kΩ sq<sup>-1</sup>.<sup>77</sup>

TiO<sub>2</sub>- ja ZnO-pohjaisten materiaalien valokatalyyttistä toimintaa on tutkittu paljon ja pelkistysreaktion eteneminen voidaan päätellä melko hyvin. Kun TiO<sub>2</sub> tai ZnO altistetaan UV-valolle, syntyy valoindusoituja elektroni/aukko pareja. Etanolin läsnä ollessa aukot kuluvat etoksiradikaalien muodostumisessa ja fotoindusoidut elektronit kerääntyvät nanopartikkelien pinnalle. Nämä elektronit vuorovaikuttavat GO-levyjen kanssa pelkistäen funktionaalisia ryhmiä.<sup>74,77</sup>

Pelkistysreaktiota on tutkittu tarkemmin lisäämällä GO:a jo viritettyyn TiO<sub>2</sub>-suspensioon. Vangitut elektronit pysyvät stabiileina TiO<sub>2</sub>-suspensiossa ja tämän vuoksi on mahdollista tutkia reaktiossa kuluvien elektronien määrää lisäämällä viritettyyn suspensioon tietty määrä GO:a kerrallaan. Reaktio täytyy toteuttaa typpi-ilmakehässä, jotta ilmassa oleva happi ei vie osaa elektroneista. Näin voidaan päätellä olosuhteet, joissa syntyy riittävä määrä elektroneja tietyn GO määrän pelkistämiseen.<sup>76</sup> Todellisuudessa tulos on kuitenkin varsin epätarkka, koska pelkistys ei tapahdu täydellisesti ja GO:n rakenne ja happipitoisuus vaihtelevat suuresti. Lisäksi osa elektroneista sitoutuu RGO:lle.<sup>78</sup> Siksi pelkistyvien happiryhmien määrää ei voi tietää tarkalleen. Joissain tutkimuksissa reaktiossa kuluvien elektronien suhteellisen määrän on havaittu laskevan GO:n määrän kasvaessa.<sup>78</sup> Tämän arvellaan johtuvan siitä, että suuremman määrän kyseessä ollessa reaktio tapahtuu hitaammin, jolloin TiO<sub>2</sub>:in johtavuusvyön ja GO:n Fermi-tason välinen ero pienenee reaktion edetessä.<sup>78</sup> Pienemmällä määrällä elektronien siirron TiO<sub>2</sub>:lta GO:lle on havaittu tapahtuvan alle mikrosekunnissa.<sup>76</sup>

Menetelmällä on mahdollista pelkistää GO:a miedoissa oloissa eikä siinä tarvita korkeita lämpötiloja tai vahvoja pelkistimiä. TiO<sub>2</sub>-partikkeleiden kiinnittäminen GO-levyihin estää myös levyjen aggregoitumisen pelkistymisen jälkeen. Toisaalta tämä myös estää puhtaan RGO:n valmistamisen menetelmällä ja menetelmää voidaankin käyttää ainoastaan kompleksirakenteiden valmistamiseen. Vaikka mittauksissa havaitaan parantanut johtavuus, tarvitaan tehokkaampi pelkistys, jos menetelmää halutaan käyttää elektroniikan valmistuksessa. Lisätutkimukset myös muilla puolijohde nanopartikkeleilla voivat johtaa parempiin johtavuuksiin.<sup>76</sup>

## 4.5. Yhteenveto

GO:n pelkistykseen on siis käytetty useita menetelmiä ja uusia menetelmiä kehitetään koko ajan. Menetelmien vertailu on kuitenkin melko vaikeaa, koska menetelmien paremmuus toisiinsa nähden riippuu hyvin pitkälti RGO:n käyttötarkoituksesta. Esimerkiksi yksi hydratsiinipelkistykseen huonoista puolista on tyypiepäpuhtaudet, jotka tekevät RGO:sta n-tyypin puolijohteen. Tämä puolijohdemainen käytös kuitenkin on eduksi joissain sensorisovelluksissa,<sup>6</sup> joten hydratsiinin haittapuolesta tuleekin etu lähes kaikkiin muihin menetelmiin verrattuna.

Alla olevissa taulukoissa on esitetty vertailun helpottamiseksi eri menetelmillä valmistettujen materiaalien ominaisuuksia. Taulukkoihin on pyritty etsimään parhaat mahdolliset eri menetelmillä saavutetut arvot. Joitakin menetelmiä on tutkittu vielä varsin vähän ja niistä ei löytynyt taulukkoon tarvittavia tietoja. Taulukon 3 perusteella voidaan kuitenkin vertailla menetelmiä esimerkiksi C:O-suhteen ja reaktioajan suhteen. Sähköisiä ominaisuuksia vertaillen taulukko 4 antaa realistisemmän kuvan materiaalien eroista, koska siinä otetaan huomioon kalvon paksuus, joka vaikuttaa johtavuuteen ja resistanssiin.

Sähköisten ominaisuuksien suhteen havaitaan, että termisellä pelkistyksellä saadaan valmistettua selkeästi paremmin johtavaa RGO:a kuin kemiallisella pelkistyksellä. Toinen taulukosta 4 helposti havaittava asia on se, että NaBH<sub>4</sub>-pelkistykseen jälkeen RGO:n resistanssi on selkeästi alhaisempi kuin hydratsiinilla pelkistetyn ja pelkistykseen jälkeen

kuumennetun kalvon resistanssi. Kun otetaan huomioon, että natriumboorihydridillä pelkistetyn kalvon resistanssiakin saadaan laskettua kuumentamalla kalvoa, on varsin selvää, ettei hydratsiini ole kovin hyvä valinta pelkistykseen, mikäli haluaa hyvin johtavaa RGO:a.

Myös reaktioajan suhteen hydratsiini vaikuttaa huonolta vaihtoehdolta. Reaktioajan suhteen selkeästi nopeimpia ovat vetyplasmapelkistys ja valoterminen pelkistys. Seuraavaksi nopein menetelmä, eli sähkökemiallinen pelkistys, on puolestaan C:O-suhteen mukaan selkeästi tehokkain menetelmä. C:O-suhteita vertaillessakin hydratsiini on muiden kemiallisten menetelmien kanssa häntäpäässä, joten hydratsiinin suosiota GO:n pelkistyksessä on vaikea perustella ainakaan tämän tutkielman perusteella.

Kuten taulukosta 3 näkee, monesta menetelmästä ei löytynyt kaikkia tietoja eikä kovin kattavaa vertailua menetelmien välillä voi tehdä. RGO:n laadun kannalta tarkasteltuna termiset menetelmät ja sähkökemiallinen pelkistys vaikuttaisivat kuitenkin olevan tehokkaampia kuin kemialliset menetelmät. Termisistä menetelmistä valoterminen pelkistyksen selkeä etu on sen nopeus ja termisen pelkistyksen etu puolestaan RGO:n hyvä johtavuus. Kemiallisista menetelmistä vetyplasmakäsittely on nopea ja sitä pidetään varsin tehokkaana,<sup>57</sup> mutta sitä ei ole tutkittu vielä kovin paljon, ja siitä ei löydy kovin paljoa tietoa. Alkaliluiospelkistys on myös melko nopea ja ainakin johtavuuden perusteella suhteellisen tehokas menetelmä, mutta siitä ei löydy vielä riittävästi tietoja tarkempaa vertailua varten.  $\text{NaBH}_4$ -pelkistys puolestaan vaikuttaisi olevan C:O-suhdetta lukuun ottamatta hydratsiinia tehokkaampi ja nopeampi menetelmä. Hydrokinonipelkistyksessä puolestaan on hyvin paljon kehitettävää, jos siitä meinataan kehittää käyttökelpoinen RGO:n valmistusmenetelmä. Valokatalyyttistä menetelmää ei pysty juurikaan vertaamaan muihin menetelmiin, koska sillä voidaan valmistaa vain kompleksirakenteita eikä puhdasta RGO:a.

RGO:n laatu ei kuitenkaan ole ainoa tarkasteltava asia GO:n pelkistysmenetelmiä vertailtaessa. GO:n pelkistämistä tutkitaan paljon, koska se on lupaavin suurenmittakaavan tuotannon mahdollistava menetelmä GN:n kaltaisen materiaalin valmistamiseen, joten

menetelmiä vertaillaessa tulee ottaa huomioon myös skaalattavuus teolliseen mittakaavaan. Se aiheuttaa jossain määrin ongelmia sähkökemialliselle pelkistykselle ja solvotermistä pelkistystä lukuun ottamatta termisille menetelmille. Kemialliset menetelmät tapahtuvat vetyplasmakäsittelyä lukuun ottamatta liuoksissa, joten niiden skaalattavuudessa ongelmia aiheuttaisi lähinnä vain kemikaalien haitallisuus. Todellisuudessa todennäköisin menetelmä teolliseen tuotantoon lieneekin kemiallisen ja termisen menetelmän yhdistelmä, jossa GO-liuos pelkistetään kemiallisesti, jonka jälkeen siitä valmistettu kalvo pelkistetään uudelleen termisesti.

| Menetelmä              | C:O-suhde            | D/G-suhde               | Johtavuus /<br>S m <sup>-1</sup>                    | Resistanssi /<br>kΩ sq <sup>-1</sup> | BET-<br>pinta-ala /<br>m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> | Reaktio-<br>aika                       |
|------------------------|----------------------|-------------------------|---|--------------------------------------|---|--|
| Hydratsiini            | 10,3:1 <sup>43</sup> | Kasvaa <sup>43</sup>    | 7,2x10 <sup>3</sup> <sup>44</sup><br>(paperimainen) | 7,8x10 <sup>2</sup> <sup>29</sup>    | 640 <sup>45</sup>                                     | 24 h <sup>27,28,</sup><br>43,45,47,48, |
| NaBH <sub>4</sub>      | 8,6:1 <sup>46</sup>  | Kasvaa <sup>46</sup>    |   | 2,6 <sup>46</sup>                    |   | 6-48 h<br>46,50,51                     |
| Alkali                 |                      | Laskee <sup>53</sup>    | 1,1x10 <sup>4</sup> <sup>53</sup>                   |                                      |   | 1-2 h<br>52,53                         |
| Hydrokinonit           |                      | Kasvaa <sup>54</sup>    |   |                                      |   | 20 h <sup>54</sup>                     |
| Vetyplasma             |                      |                         |   |                                      |   | 5-10 s<br>55,56                        |
| Terminen               | 14,9:1 <sup>37</sup> | Laskee <sup>48</sup>    | 2,4x10 <sup>5</sup> <sup>58</sup>                   | 0,42 <sup>58</sup>                   | 950 <sup>79</sup>                                     | 0,5-3 h<br>37,48,58,59                 |
| Solvo-<br>terminen     | 16,1:1 <sup>63</sup> | Laskee <sup>63</sup>    | 4,3x10 <sup>3</sup> <sup>64</sup>                   |                                      |   | 6-16 h<br>63,65,66,68                  |
| Valotermien            | 13,0:1 <sup>69</sup> |                         | 1,0x10 <sup>3</sup> <sup>70</sup>                   |                                      | 980 <sup>69</sup>                                     | alle 1 s<br>69,70                      |
| Sähkö-<br>kemiallinen  | 28,3:1 <sup>71</sup> | Kasvaa <sup>71,72</sup> | 8,5x10 <sup>3</sup> <sup>71</sup>                   |                                      |   | 10–80<br>min <sup>71,73</sup>          |
| Valo-<br>katalyyttinen |                      |                         |   | 17,30 <sup>75</sup>                  |   | 2-4 h<br>74,75                         |

Taulukko 3. Eri pelkistysmenetelmillä saadun RGO:n C:O-suhteet, D/G-suhteet, johtavuudet, resistanssit, BET -pinta-alat ja reaktioajat.

|                               | Resistanssi / $k\Omega \text{ sq}^{-1}$ |                         |                      |                     |                        | Johtavuus / $S \text{ m}^{-1}$ |                         |                                   |   |
|-------------------------------|---|-------------------------|----------------------|---------------------|------------------------|--------------------------------|-------------------------|-----------------------------------|---|
| Transmittanssi / %            | 94                                      | 92                      | 81                   | 78                  | 54                     | 92                             | 78                      | 69                                | 54  |
| Menetelmä                     |   |                         |                      |                     |                        |                                |                         |                                   |   |
| hydratsiini                   | $2,2 \times 10^5$<br>7                  | $1,4 \times 10^5$<br>58 |                      |                     |                        | $1,4$ <sup>58</sup>            |                         |                                   |   |
| Hydratsiini<br>+<br>kuumennus |   | $170$ <sup>7</sup>      | $50$<br>(80 %)<br>46 | $31$ <sup>58</sup>  | $9,9$ <sup>58</sup>    | $2,1 \times 10^3$<br>58        | $5,2 \times 10^3$<br>58 | $3,5 \times 10^3$<br>58           | $1,0 \times 10^4$<br>58                   |
| $\text{NaBH}_4$               | $27$ <sup>46</sup>                      | $23$<br>(91 %)<br>46    | $4,4$ <sup>46</sup>  | $2,8$ <sup>46</sup> |                        |                                |                         |                                   |   |
| Terminen                      | $35$<br>(95 %) <sup>7</sup>             | $7,4$ <sup>58</sup>     | $1,8$ <sup>7</sup>   | $3,0$ <sup>58</sup> | $0,21$<br>(55 %)<br>58 | $1,7 \times 10^4$<br>58        | $1,6 \times 10^4$<br>58 | $4,5 \times 10^4$<br>(67 %)<br>58 | $1,1 \times 10^5$<br>(55 %) <sup>58</sup> |

Taulukko 4. Eri menetelmillä valmistetun RGO-kalvon resistanssi ja johtavuus eri transmittanssilla. Kalvon transmittanssi ilmoitettu suluisa mikäli se poikkeaa ylhäällä ilmoitetusta.

## 5. Kokeellinen osa

### 5.1. Johdanto

Tutkielman kokeellisessa osassa oli tarkoituksena tutkia GO:n sähkökemiallista pelkistystä lähinnä *in situ* pintaherkistetyllä Raman-spektroskopiolla (SERS) ja pintaherkistetyllä vaimentuneeseen kokonaisheijastukseen perustuvalla IR-spektroskopiolla (ATR-SEIRAS). Lisäksi työhön kuului SEIRAS-kennon ja -mittaussysteemin kehittäminen, koska Turun yliopistossa ei aikaisemmin ollut tehty SEIRAS-mittauksia.

SERS ja SEIRAS soveltuvat hyvin käytettäväksi tässä työssä, koska niiden määrittämissärajat ovat hyvin alhaisia ja niillä saadaan näytespesifinen spektri, josta näyte voidaan

tunnistaa.<sup>81,82</sup> Lisäksi kummassakin menetelmässä voidaan käyttää vesipohjaista elektrolyyttiä, mikä helpottaa *in situ* mittausten tekemistä. Tämän työn kannalta menetelmien paras puoli kuitenkin on se, että niillä voidaan tutkia tehokkaasti elektrodin pinnalla olevaa kalvoa ilman elektrolyyttiliuksesta johtuvaa häiriötä.<sup>81,83</sup>

Molempien menetelmien edut tavalliseen Raman- ja IR-spektroskopiaan verrattuna perustuvat siihen, että karhennetulle metallikalvolle adsorboituneen molekyylin säteilyn absorptiokyky on huomattavasti herkistynyt. Absorption parannus on suurin pinnan läheisyydessä ja pienenee voimakkaasti muutaman monokerroksen etäisyydellä pinnasta. Tämän vuoksi pinnan läheisyydessä olevat molekyylit dominoivat spektriä ja neste/kiinteä-rajapintaa voidaan tutkia selektiivisesti ilman liuksesta aiheutuvia häiriöitä.<sup>81,83,84,85,86</sup> Molemmilla menetelmillä voidaan myös havaita molekyylien orientaatio pinnassa, koska vain vibrationaaliset tilat, joilla on nollasta eroava dipoliderivaatta pinnan normaalin suhteen, voidaan havaita.<sup>81,83,87</sup>

Herkistysmekanismi jaetaan yleensä karkeasti elektromagneettiseen ja kemialliseen efektiin. Jälkimmäinen johtuu lähinnä molekyylin ja metallin välille muodostuvista kemiallisista sidoksista johtuvasta elektronien uudelleen sijoittumisesta, joka voi lisätä molekyylin polaroituvuutta.<sup>81,82,83,84,85,86</sup> Elektromagneettinen herkistyskerroin puolestaan johtuu säteilyn virittämien lokalisoituneiden plasmonien metallin pintaan aiheuttamasta sähkökentästä. Plasmoni on elektronien aalto, joka oskilloi pinnalla ja taajuusalue, jolla se ilmenee, on riippuvainen metallista ja karhennusasteesta.<sup>81,83,84,85,86</sup>

Koska SEIRAS-menetelmän herkistyskerroin on vaatimaton SERS:n vastaavaan verrattuna, on tärkeää optimoida herkistys hyvällä metallikalvolla. SEIRAS:n herkistyskerroin on yleensä  $10^1$ – $10^2$ , mutta joskus on päästy myös kertoimeen  $10^3$ . IR-absorption vaikutusala on kuitenkin useampaa kertalukua suurempi kuin Ramanin vastaava, joten SEIRAS:n vaatimaton herkistyskerroin on riittävä useisiin sovelluskohteisiin. SEIRAS:n herkistys on hyvin riippuvainen kalvon metallisaarekkeiden koosta, muodosta ja partikkelitiheydestä. Näihin ominaisuuksiin vaikuttavat esimerkiksi kalvon valmistuksen nopeus, alustamateriaali ja alustan lämpötila.<sup>88</sup> Ohuen metallikalvon

valmistus onkin kriittinen vaihe SEIRAS-mittauksissa.

SEIRAS-aktiivinen metallikalvo voidaan valmistaa erilaisilla höyrystys menetelmillä, esimerkiksi sputteroimalla. Metallikerroksen paksuus ja muodostumisnopeus määritetään yleensä kvartsimikrovaan avulla. Hidas muodostusnopeus, alle 0,1 nm/s, parantaa yleensä herkistyskerrointa. Nopeuden vaikutus riippuu kuitenkin myös metallista, alustasta ja metallikerroksen paksuudesta, joten sopivat arvot pitää aina optimoida käytettävälle systeemille.<sup>88</sup> Tällä tavoin valmistettujen kalvojen ongelmana on usein se, että kultakalvo irtoaa helposti useimmin käytetystä substraatista eli piistä, joten kennon kokoamisessa ja kennon täyttämässä elektrolyytillä tulee olla hyvin varovainen. Lisäksi substraatin ja metallikalvon väliin jää usein mittauksissa näkyviä hiilivetyepäpuhtauksia, joista ei päästä eroon edes sähkökemiallisella puhdistuksella.<sup>84,89</sup>

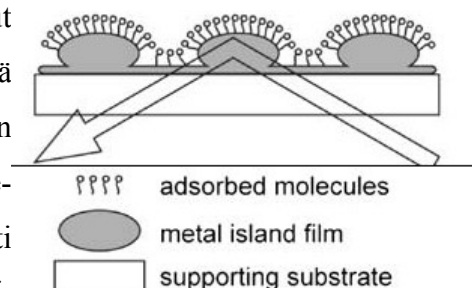
Toinen tapa valmistaa metallikalvoja on kemiallinen päällystys. Tässä menetelmässä ei tarvita kalliita höyrystyslaitteita vaan päällystys onnistuu kaikissa laboratorioissa. Menetelmässä piin pinta peitetään 1-3 minuutiksi 40 % ammoniumfluoridilla ( $\text{NH}_4\text{F}$ ), jotta saadaan poistettua oksidikerros piin pinnasta ja korvattua se vetykerroksella. Vesipesun jälkeen piin pinta peitetään 60–90 sekunniksi 60 °C:lla liuoksella, joka koostuu 0,015 M  $\text{NaAuCl}_4$  + 0,15 M  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  + 0,05 M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  + 0,05 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  -liuoksesta ja 2 % HF-liuoksesta suhteessa 2:1. Kultakerroksen paksuutta voidaan säädellä muuttamalla päällystysaikaa. 60 sekuntia päällystetyn kalvon keskimääräinen paksuus on noin 50 nm.<sup>84,88</sup>

Höyrystämällä valmistettuihin kalvoihin verrattuna kemiallisesti valmistetut kalvot sitoutuvat piihin ja germaniumiin paremmin, joten muodostuvat kalvot ovat pysyvämpiä. Kemiallisella menetelmällä valmistettuja kalvoja ei välttämättä saa irti edes alumiinioksidi- suspensiolla kiillottamalla, kun taas höyrystämällä valmistetut kalvot saa useimmiten poistettua etanolilla tai asetonilla. Hyvä adheesio johtuu ainakin osaltaan oksidikerroksen poistamisesta piin pinnasta, koska se mahdollistaa silisidien muodostumisen kullan ja piin välille. Myös höyrystämällä valmistetun kalvon pysyvyyttä voidaan parantaa poistamalla oksidikerros ennen päällystystä, mutta näin valmistetuilla

kalvoilla ei ole juurikaan SEIRA-aktiivisuutta. Oksidikerroksen poistaminen ja piin pinnan etsaaminen HF-liuoksella päällystykseen ajan poistavat myös piin pinnan epäpuhtauksia ja vähentävät huomattavasti hiilivetykontaminaatioista johtuvia ylimääräisiä piikkejä, joista ei päästä eroon höyrystämällä päällystetyissä kalvoissa. Kemiallisella päällystyksellä myös toistettavuus on parempi kuin höyrystämällä valmistetuissa kalvoissa.<sup>84</sup>

Höyrystämällä valmistetuissa kalvoissa on havaittavissa vaalea sininen väri, joka johtuu plasmoniresonanssista, kun taas kemiallisesti valmistetut kalvot näyttävät samalta kuin massiivikululta. AFM-kuvien perusteella kemiallisesti valmistetussa kalvossa on samanlaista saarekerakennetta kuin höyrystämällä valmistetussa, mutta kemiallisesti valmistetun kalvon saarekkeiden keskimääräinen koko on noin 300 nm, kun höyrystämällä valmistetussa kalvossa koko on vain 70 nm. Kemiallisella päällystyksellä valmistettujen kalvojen herkistyskerroin on yhtä hyvä kuin höyrystysmenetelmällä saaduilla kalvoilla, mutta menetelmän etuina ovat kalvon parempi kiinnittyminen, epäpuhtauksien vähentäminen, toistettavuus ja hinta.<sup>88</sup>

Tässä työssä mittaukset tehtiin vaimentunut kokonaisheijastus- eli sisäinen heijastusmenetelmällä (ATR). Menetelmässä käytetään puolisyylinterin muotoista prismaa substraattina. Substraattimateriaalina työssä käytetään piitä, joka on yleisesti käytetty sen kemiallisen kestävyuden vuoksi.



Haikkapuolena piissä on se, että se ei läpäise alle 1000  $\text{cm}^{-1}$  säteilyä. Germanium mahdollistaisi mittauksen 700  $\text{cm}^{-1}$  asti, mutta germanium ei kestä liuoksia, joiden pH on alle 4, eikä tietyillä douppaksilla yli 0,0 V (vs. SCE) jännitettä. Germanium ei myöskään sovellu käytettäväksi kullan kanssa, koska muodostuva germaniunkultalejeerinki vaikuttaa kalvon saarekerakenteeseen ja heikentää herkistyskerrointa. Menetelmässä metallikalvo voi olla kymmenestä nanometristä useisiin satoihin nanometreihin.<sup>88</sup>

Kuva 20. ATR-menetelmän kaavio.<sup>88</sup>

## 5.2. Työn suoritus

### 5.2.1. Yleistä

Mittausten alussa käytettiin kvartsisislattua vettä, mutta kvartsisislauslaitteiston hajottua siirryttiin käyttämään Elgastat UHQ PS -laitteella puhdistettua ionivaihdettua vettä. Käytetyt lasiastiat puhdistettiin väkevän rikkihapon ja vetyperoksidin 3:1 seoksessa eli piranhassa, jolla saatiin poistettua orgaaniset epäpuhtaudet. Kaikkia sähkökemiallisissa mittauksissa käytettyjä elektrolyyttejä kuplitettiin argon- tai typpikaasulla vähintään 20 minuuttia ennen mittauksia. pH-mittaukset suoritettiin GO-liuoksista Titriskop pH-meter E516:lla ja muista liuoksista Orion pH meter model 420A:lla. UV-VIS -spektrit mitattiin Hewlett Packard 8453 -laitteella liuoksista, joissa oli n. 0,006 mg/ml GO:ta ennen sentrifugointia. Elektrodeina mittauksissa käytettiin Ag/AgCl-elektrodia (+32 mV vs. /AgCl/ 3,5 M KCl), Hg/HgSO<sub>4</sub>-elektrodia (+449 mV vs Ag/AgCl/3,5 M KCl) ja SCE-elektrodia (+ 40 mV vs Ag/AgCl/3,5 M KCl).

### 5.2.2. Grafeenioksidiliuoksen valmistus

Työssä käytettiin kahta eri GO:a. Pääasiallisesti käytettiin Zhijuan Wangin modifioidulla Hummersin menetelmällä valmistamaa kiinteää grafeenioksidia.<sup>90,91</sup> Työn keskivaiheilla Wangin GO:n loputtua kesken käytettiin myös Jussi Kauppilan valmistamaa grafeenioksidia, joka oli myös modifioidulla Hummersin menetelmällä valmistettua.<sup>92</sup>

Wangin valmistamasta GO:sta valmistettiin grafeenioksidiliuos liuottamalla grafeenioksidia veteen 30 min ultraäänikäsittelyn avulla Bandelin Sonorex TK52 -ultraäänihauhteella. Liuotuksen jälkeen liuosta sentrifugoitiin Heraus instruments Biofuge Stratos -sentrifugilla 30 minuuttia 4500 rpm ja saatu ruskea liuos erotettiin sakasta. Kauppilan valmistama GO oli jo valmiin liuoksena, joten liuos vain laimennettiin 1 mg/ml, pidettiin ultraäänessä tunti ja sentrifugoitiin 30 minuuttia 4500 rpm.

### 5.2.3. PM-IRRAS -mittaukset

Piranhalla puhdistetut lasilevyt silanoitiin kuivassa 60 °C tolueenissa, jossa oli 1 % (v/v) 3-aminopropyylitrietoksaanisilaania (APTES).<sup>93</sup> Levyt laitettiin liuokseen suoraan lämpökaapista, jotta saatiin minimoitua levyjen kosteus, joka haittaa silanoinnin onnistumista. Levyt olivat liuoksessa tasan 4 minuuttia, jonka jälkeen ne huuhdeltiin kaksi kertaa viisi minuuttia tolueenissa ja kuivattiin typpellä tai argonilla.

Silanoidut lasilevyt päällystettiin kullalla höyrystämällä Edwards Coating system E306A:lla noin 100 nm kerros kultaa levyn pintaan nopeudella 2 nm/s. Kultakerroksen paksuuden ja päällystysnopeuden tarkkailussa käytettiin laitteen sisäistä kvartsikidevaakaa. Loppuvaiheessa silanointivaihe korvattiin höyrystämällä 5 nm kromia 0,2 nm/s suoraan lasilevyn pintaan ja kulta höyrystettiin kromin päälle.

Ennen käyttöä kullatut levyt plasmapuhdistettiin Harrick Plasma Cleaner PDC-3XG:llä 3 minuutin happi- ja 1 minuutin vetyplasmakäsittelyllä. Puhdistuksen jälkeen levyt pistettiin tunniksi 1 mM merkaptoetyyliamiiniliuokseen (MEA). MEA-päällystysnopeuden jälkeen levyt huuhdeltiin vedellä, kuivattiin typpellä tai argonilla ja laitettiin GO-liuokseen päällystymään 0,5-4 tunniksi. Vesipesun ja typpi- tai argonkuivauksen jälkeen valmistetusta kalvosta suoritettiin polarisaatiomoduloitu infrapunaheijastusabsorptiospektroskopiamittaukset (PM-IRRAS). Spektri mitattiin myös kemiallisesti pelkistetystä kalvosta. GO-kalvo pelkistettiin kemiallisesti laittamalla levy tunniksi 1 % hydratsiiniin.<sup>44</sup>

PM-IRRAS-mittauksissa infrapunavaloa moduloitiin s- ja p-polarisaation välillä ja signaalit mitattiin molemmilla polarisaatioilla ( $R_s$  ja  $R_p$ ). Molemmilla polarisaatioilla saadut signaalit havaittiin lukitusvahvistimen avulla samanaikaisesti ja niiden avulla laskettiin lopullinen spektri  $\Delta R/R = (R_p - R_s) / (R_p + R_s)$ . Menetelmässä käytetään hyväksi sitä, ettei s-polarisoitu valo absorboitu näytteeseen, joten se mittaa vain taustasta johtuvat absorptiot, jotka voidaan tällä tavoin poistaa spektristä.<sup>94</sup>

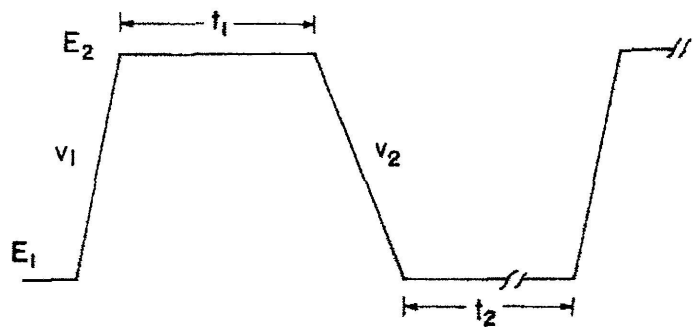
Menetelmän testaamiseen käytettiin oktadekyylimerkaptaanikerrosta (ODM), joka valmistettiin pistämällä puhdistettu kultalevy tunniksi 1 mM ODM-etanoliliuokseen.

Mittauksissa käytettiin seuraavia laitteita: HINDS Instruments PEM-90 Photoelastic modulator, GWC Instruments Synchronous sampling demodulator ja Gould 20 Mhz Oscilloscope OS 300. PM-IRRAS-, SEIRAS- ja SERS-mittaukset suoritettiin Nicolet Nexus 870 FT-IR/Raman/PM-IRRAS -laitteella.

#### 5.2.4. SERS-mittaukset

Kultaelektrodi hiottiin 3  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$  ja 1/4  $\mu\text{m}$  timanttihannoilla mahdollisimman tasaiseksi. Elektrodi puhdistettiin sähkökemiallisesti mittaamalla potentiaaliväli 0-1,2 V (vs. Hg/HgSO<sub>4</sub>) edestakaisin 50 kertaa nopeudella 100 mV/s 0,5 M ultrapuhtaassa H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:ssa. Tämän jälkeen elektrodi karhennettiin metallielektrodien karhennuksessa yleisellä sähkökemiallisella hapetus-pelkistys -syklauksella (ORC).<sup>83,89</sup> ORC:ssa elektrodin kulta hapetetaan, jolloin se liukenee elektrolyyttiin tetrakloroauraatiksi. Tämän jälkeen liuennut kulta pelkistetään, jolloin se saostuu nanopartikkeleina elektrodin pinnalle muodostaen karhennuksen.<sup>95</sup> Elektrolyyttinä käytettiin 0,1 M KCl-liuosta ja referenssielektrodina SCE-elektrodiä. Elektrodi puhdistettiin uudelleen sähkökemiallisesti ja päällystettiin tunnin ajan MEA:lla ja laitettiin GO-liuokseen. GO:lla päällystysaika vaihteli tunnista yön yli päällystykseen.

Elektrolyyttinä Raman-mittauksissa käytettiin 0,1 M NaF-liuosta tai 0,1 M NaClO<sub>4</sub>-liuosta ja referenssi-elektrodina Ag/AgCl-elektrodiä. Potentiaalia säädeltiin ensimmäisissä mittauksissa Elektriflex GMK Szedeg Potentiostat EF-430:a ja myöhemmissä mittauksissa EG&G Instruments Potentiostat Model 283:a.



Kuva 21 ORC:ssa käytetty aaltomuoto.

$$E_1 = -0,3 \text{ V}, E_2 = 1,2 \text{ V}, t_1 = 1,3 \text{ s}, t_2 = 30 \text{ s},$$

$$v_1 = 1 \text{ V s}^{-1}, v_2 = 0,5 \text{ V s}^{-1} \text{ }^{95}$$

### 5.2.5. SEIRAS-mittaukset

Tarkoituksena oli valmistaa 10–20 nm paksuinen kultakerros piin pinnalle nopeudella 0,01 nm/s sputterointipäällystämällä (Edwards Sputter coater S150B).<sup>81,84,87,88,95</sup> Tutkimuksessa käytettiin myös kemiallista päällystystä. Menetelmässä piin kultaus tapahtui liuoksessa, joka sisälsi 2:1 0,015 M  $\text{KAuCl}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  + 0,15 M  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  + 0,05 M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  + 0,05 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ja 2 % HF.<sup>84,88</sup> Kultausaikana SEIRAS-mittauksia varten käytettiin 10 minuuttia. Kultakalvot poistettiin kiehuvalle 1:1:1 seoksella suolahappoa (32 %), vetyperoksidia (30 %) ja vettä.<sup>88</sup>

Piin puhdistamiseksi orgaanisesta liasta ennen kultausta piitä pidettiin 10 min kiehuva trikloorietyleenissä, jonka jälkeen piitä pestiin 10 min asetonissa ja 10 min metanolissa.<sup>96</sup> Tämän puhdistuksen jälkeen pii pestiin vedellä, jonka jälkeen piin pintaa etsattiin 3-6 min 40 %  $\text{NH}_4\text{F}$ -liuoksella. GO kalvo valmistettiin kuten Raman-mittauksissa ja päällystys aikana käytettiin 4 tuntia.

Menetelmää testattiin ODM-kalvolla, joka valmistettiin kuten PM-IRRAS-mittauksissa. Näissä mittauksissa vertailuspektrinä käytettiin aina käytetystä kultakalvosta mitattua spektriä ja lopullinen spektri saatiin kaavan  $\Delta R/R = (R(E_2) - R(E_1)) / R(E_1)$  mukaan. Kaavassa  $R(E_1)$  on referenssin ja  $R(E_2)$  on näytteen single beam – spektri.<sup>97</sup> GO-mittauksissa vertailuspektrinä käytettiin potentiaalissa 0,0 V mitattua GO-kalvon spektriä.

Elektrolyytinä mittauksissa käytettiin 0,1 M NaF-liuosta ja referenssielektrodina Ag/AgCl-elektrodi. Potentiaalın säätämiseen käytettiin EG&G Instruments Potentiostat Model 283 potentiostaattia. Mittauksissa käytettiin p-polarisoitua IR-säteilyä.

#### 5.2.5.1. Kvartsikidevaaka

Sputteroinnissa kultapinnan paksuuden kontrollointiin käytettiin kvartsikidevaakaa (Seiko EG&G Quartz crystal analyzer QCA917). Kvartsikidevaa'an toiminta perustuu kvartsin pietsosähköisiin ominaisuuksiin eli siihen, että sähköpiiriin kytketty kvartsikide värähtelee taajuudella, joka riippuu kiteen muodosta ja massasta. Kvartsikidevaa'assa kiteen värähtelyn taajuus mitataan ja taajuuden muutoksesta voidaan laskea kiteeseen sitoutuneen

aineen massa seuraavan kaavan mukaan:  $\Delta m = (4,417 \cdot 10^7 / f_0) \cdot (\Delta f / f)$ , jossa  $f_0$  on taajuus ennen päällystystä,  $f$  on taajuus päällystyksen jälkeen,  $\Delta f = f_0 - f$  ja  $4,417 \cdot 10^7$  on laitekohtainen vakio.<sup>98</sup>

### **5.2.6. Adsorptiomittaukset**

Pintaplasmoniresonanssimittauslaitteen (Texas Instruments Spreeta Experimenter's Kit) kultapinnalle injektoitiin tunniksi MEA-liuos, jonka jälkeen GO-liuos injektoitiin ja mittausta jatkettiin useita tunteja. Mittaus toistettiin eri pH-arvoihin säädetyillä ja eri konsentraation omaavilla GO-liuoksilla.

### **5.2.7. Syklinen voltammetria**

Syklistä voltammetriaa varten kultaelektrodi hiottiin sileäksi ja GO-kalvo muodostettiin kuten edellä päällystysajan ollessa 4 tuntia tai yön yli. Mittauksissa referenssielektrodina käytettiin SCE-elektrodiä ja elektrolyyttinä 0,1 M NaF-liuosta, pH 4 asetaattipuskuriliuosta tai pH 2 HCl-liuosta, joista kaksi viimeistäkin olivat 0,1 M NaF:n suhteen. Yksi mittaus suoritettiin myös SEIRAS-kennossa, jossa referenssielektrodina oli Ag/AgCl-elektrodi ja elektrolyyttinä pH 4 asetaattipuskuriliuos. Mittaus suoritettiin mittaamalla väli 0-(-1) V kaksi kertaa nopeudella 10 mV/s. Käytetty potentiostaatti oli EG&G Princeton applied research Potentiostat Mode 263A.

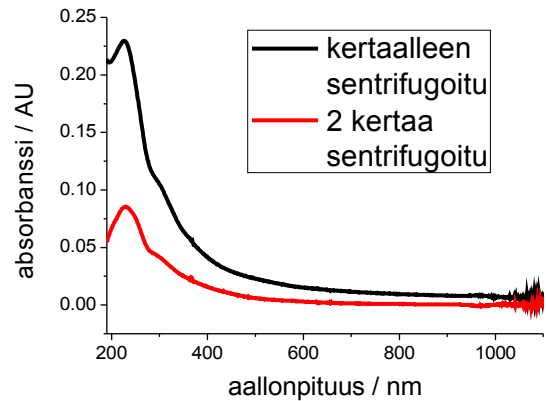
### **5.2.8. AFM-mittaukset**

111-piistä leikattiin 1x1 cm paloja. Levyt puhdistettiin piranhassa, jonka jälkeen levyjä ultraäänikäsiteltiin vedessä 6x15 minuuttia. Ultraäänikäsitelyjen jälkeen levyt pistettiin 30 minuutiksi 1 % APTES etanoliliuokseen (Wangin ohje). Etanolihuuhtelun ja argonkuivauksen jälkeen levyjä päällystettiin GO-liuoksessa 30 min tai 4 h ja kalvoa tutkittiin AFM:llä.

## 5.3. Tulokset ja niiden tarkastelu

### 5.3.1. UV-VIS -spektroskopia

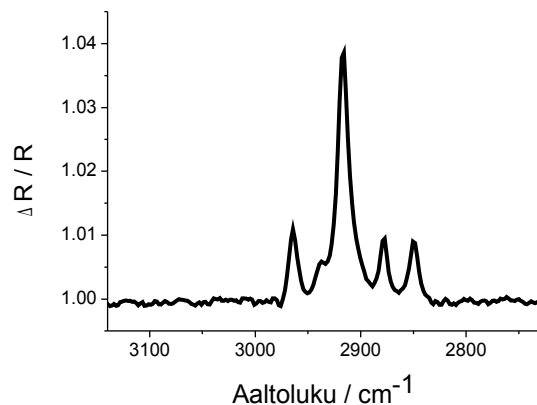
UV-VIS -spektroskopiaa käytettiin työssä sen varmistamiseen, että käytetty GO on todellakin GO:a. UV-VIS -spektrissä havaitaan adsorptiopiikki 226 nm kohdalla eli sillä alueella, jolla GO:n spektrissä kirjallisuuden mukaankin piikin pitäisi näkyä.<sup>44,99</sup> Kuvasta 22 nähdään, että uudelleen sentrifugoinnissa liuksesta saostui lisää GO:ta ja näin saatu GO-liuos oli selkeästi laimeampi. Päälyestyksissä käytettiin aina kertaalleen sentrifugoitua liuosta.



Kuva 22. Kerran ja kaksi kertaa sentrifugoitujen GO-liuosten UV-VIS-spektrit.

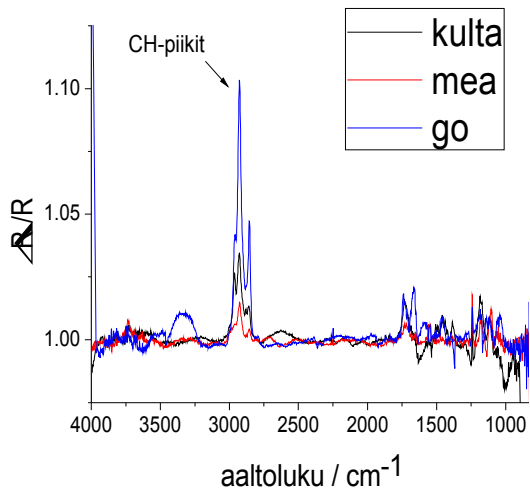
### 5.3.2. PM-IRRAS

PM-IRRAS:ta käytettiin tässä työssä lähinnä GO-kalvon valmistusmenetelmän toimivuuden testaamiseen tarkistamalla, havaitaanko spektrissä GO:lle tyypilliset piikit. PM-IRRAS-menetelmän toimivuus testattiin aluksi ODM-kalvolla. Kuvassa 23 nähdään ODM:stä mitattu spektri, josta voidaan tunnistaa selkeät ODM:lle tyypilliset CH-piikit, eli menetelmä toimii kuten pitääkin.

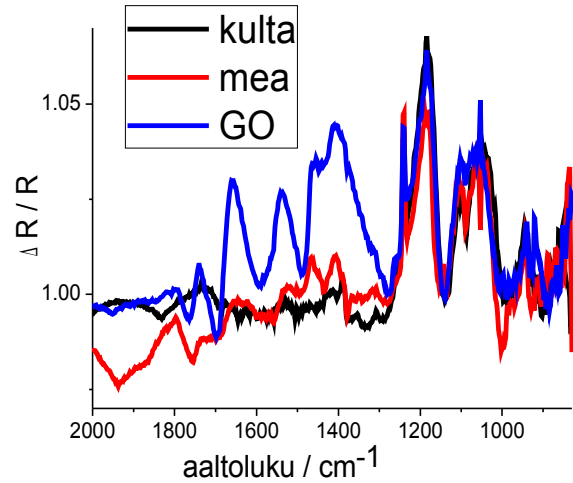


Kuva 23. ODM:n PM-IRRAS-spektri.

Kuvasta 24 näkyy hyvin, lähes kaikissa mittauksissa havaitut CH-piikit, jotka johtuivat epäpuhtauksista. GO:n spektrissä näillä ylimääräisillä piikeillä ei kuitenkaan ole väliä, koska kaikki merkittävät piikit ovat välillä 2000–800 cm<sup>-1</sup>.



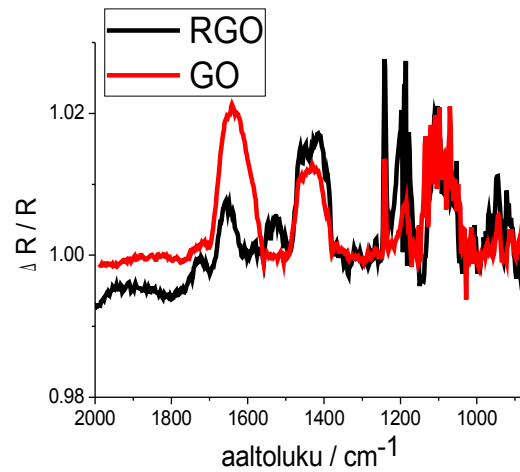
Kuva 24. Puhtaan kultapinnan, MEA-kalvon ja GO-kalvon PM-IRRAS-spektrit.



Kuva 25. Puhtaan kultapinnan, MEA-kalvon ja GO-kalvon PM-IRRAS-spektrit.

Kuvassa 25 nähdään pelkän kultapinnan, kultapinnalla olevan MEA-kalvon ja 30 minuutin päällystyksellä saadun GO-kalvon spektrit. Kuvasta nähdään, että monet GO:n spektrissä nähtävät piikit ovat nähtävissä myös MEA:n ja puhtaan kullan spektrissä, mutta näkyy spektrissä myös muutama GO:n piikki. Selkeimmät piikit ovat 1740  $\text{cm}^{-1}$  kohdalla oleva karboksyylihapon C=O -venytyspiikki<sup>99,100,101</sup> ja 1660  $\text{cm}^{-1}$  kohdalla oleva piikki, joka voi johtua muiden karbonyyliryhmien C=O -sidosten venytyksistä,<sup>99</sup> hapettumattoman hiilirungon runkovärähtelyistä tai GO-kalvoon absorboituneiden vesimolekyylien värähtelyistä.<sup>99,100,101</sup> Lisäksi 1540  $\text{cm}^{-1}$  kohdalla nähtävä piikki voi johtua C=C -sidoksista, 1400  $\text{cm}^{-1}$  O-H -värähtelyistä ja 927  $\text{cm}^{-1}$  epoksidirakenteista.<sup>99,100</sup> GO-kalvojen valmistaminen tällä menetelmällä siis onnistui.

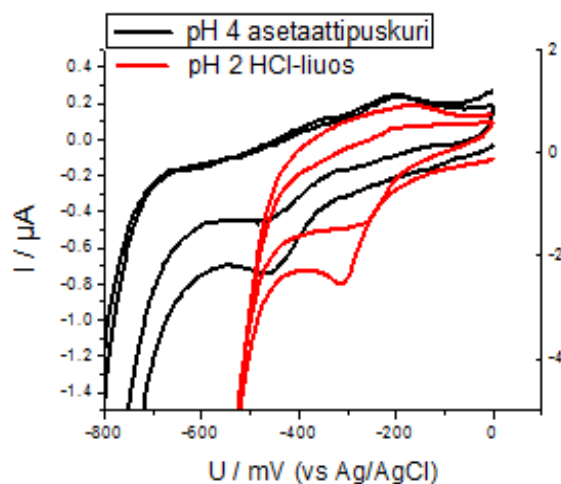
PM-IRRAS -mittauksissa tutkittiin myös GO:n ja RGO:n spektrien eroja pelkistämällä GO-kalvo hydratsiinilla. Mittauksessa käytetty GO ei ollut aikaisemmin käytettyä Wangin valmistamaa vaan Turun yliopistossa J. Kauppilan valmistamaa ja spektrissä näkyikin selkeitä eroja. Kuvasta 26 nähdään pelkistyksen jälkeen C=O-venytyspiikin selkeä pieneneminen. Vertaamalla kuvia 25 ja 26 nähdään myös eri grafeenioksidien spektrien erot.



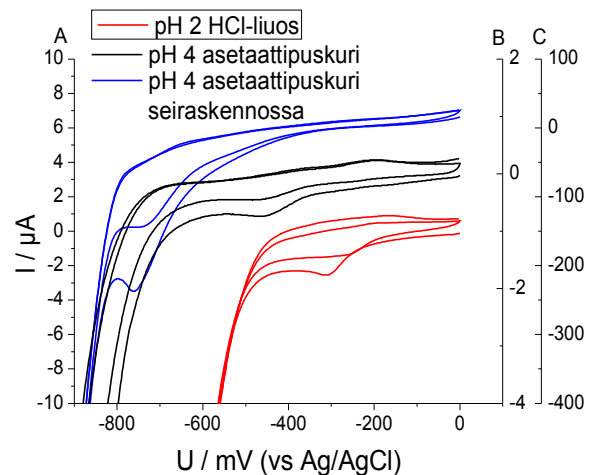
Kuva 26. GO-kalvon ja kemiallisesti pelkistetyn kalvon PM-IRRAS-spektrit.

### 5.3.3. Syklinen voltametria

Syklisellä voltametrialla tutkittiin elektrolyytin pH:n vaikutusta pelkistymispotentiaaliin. Kuten kuvasta 27 voidaan nähdä, pelkistyminen tapahtui helpommin alemmassa pH:ssa ja pelkistyspiikki siirtyi -453 mV:sta -309 mV:iin. Mittauksissa havaittiin myös se, että GO pelkistyi suurelta osin jo ensimmäisen syklin aikana ja toisessa



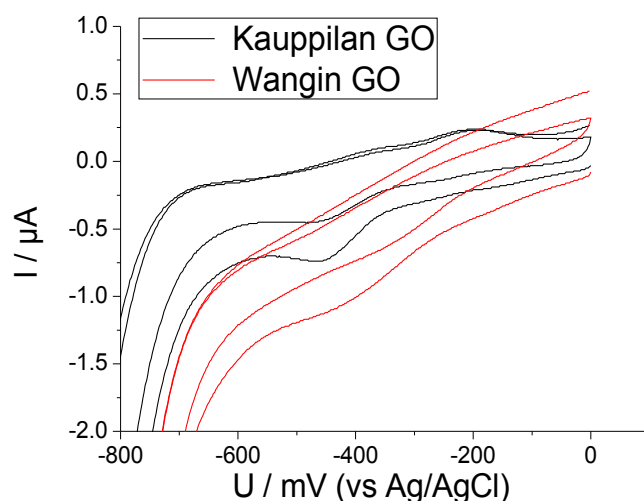
Kuva 27. pH:ssa 2 ja 4 nopeudella 10 mV/s mitatut voltamogrammit.



Kuva 28. SEIRAS-kennossa ja normaalissa kennossa mitatut voltamogrammit (10mV/s). Virta-akselit ovat A) pH 2:ssa, B) pH 4:ssä ja C) SEIRAS-kennossa mitatun voltammogrammin.

syklissä havaittiin selkeästi pienempi pelkistyspiikki. Mittauksia vaikeutti se, että monessa mittauksessa pelkistymispiikkiä ei näkynyt, vaikka päällystys tehtiin aina samalla tavalla.

Kuvasta 28 voidaan nähdä myös, että SEIRAS-kennossa pelkistyspiikki siirtyi selvästi vasemmalle -760 mV:iin. Tämä johtui kennon korkeammasta resistanssista verrattuna sähkökemiallisiin mittauksiin tarkoitettuun kennoon. Kuvassa jokaisella kuvaajalla on oma virta-akseli, jotta ne voidaan esittää yhdessä. SEIRAS-kennon voltamogrammissa virta on 40 kertaa suurempi kuin pH:ssa 2 mitatussa ja 100 kertaa suurempi kuin pH:ssa 4 mitatussa. Kuvasta 29 puolestaan nähdään, että Wangin ja Kauppilan GO:ssa pelkistyspiikit havaitaan samalla kohdalla.

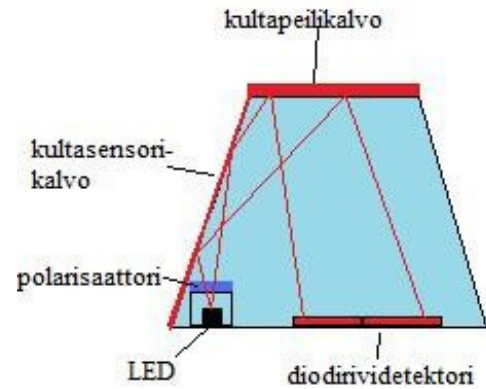


Kuva 29. Eri GO:sta valmistettujen kalvojen voltamogrammit (10 mV/s).

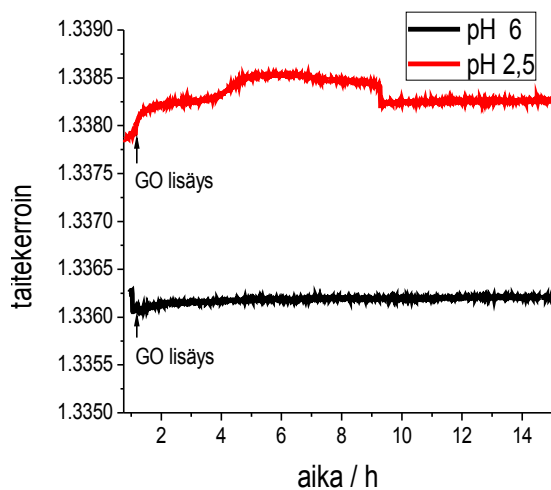
#### 5.3.4. Adsorptio

GO:n adsorptiota MEA-kerroksen päälle tutkittiin työssä pintaplasmoniresonanssi-mittauksilla. Kuvassa 30 nähdään mittauksissa käytetyn laitteen peruskomponentit. Laitteessa LED:stä lähtevä valo osuu sensorikalvoon, josta se heijastuu peilin kautta detektorille. Näytteen sitoutuminen sensorille muuttaa taitekerrointa, jolloin valo tulee eri kohtaan detektorille. Mittauksessa seurataan taitekertoimen muutosta ja muutoksesta voidaan päätellä näytteen suhteellinen adsorptionopeus.<sup>102</sup>

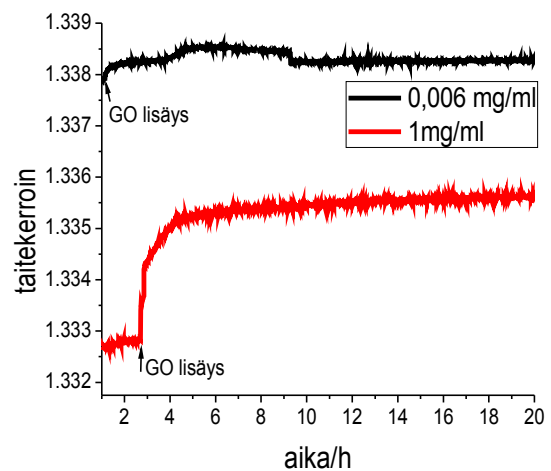
Adsorptiomittauksissa selvitettiin GO-liuoksen konsentraation ja pH:n vaikutusta adsorptionopeuteen. Työn alkuvaiheissa GO-liuoksen konsentraatio oli ollut noin 0,006 mg/ml ja pH noin 6. Aluksi laimean liuoksen pH säädettiin arvoon 2,5, jolloin MEA-kerroksen pitäisi olla vahvemmin positiivisesti varautunut ja GO-kalvon pitäisi muodostua nopeammin ja tehokkaammin.<sup>72</sup> Kuten kuvasta 31 näkyy, juuri näin kävikin. pH 2,5 kuvaajassa näkyvä aaltoilu johtui todennäköisesti lämpötilan vaihtelusta, koska mittauslaitteistossa ei ollut mitään lämpötilan säätelyä. Seuraavaksi konsentraatioksi valittiin yleisesti käytetty 1 mg/ml ja havaittiin, että liuos adsorboitui selkeästi tehokkaammin kuin laimea liuos. Kuvassa 32 nähtävissä eri vahvuissa liuksissa on molemmissa pH säädetty 2,5:een. Loppu työn ajan käytettiin GO-liuosta, jonka konsentraatio oli 1 mg/ml ja pH 2,5. Kyseisen liuoksen kuvaajasta nähdään myös, että 4 tunnin jälkeen GO-liuoksen lisäämisestä adsorptio ei ole enää kovin merkittävää, joten päällystys aikana jatkossa käytettiin 4 tuntia.



Kuva 30. Adsorptio mittauksissa käytetyn laitteen toimintaperiaate.<sup>102</sup>



Kuva 31. pH muutoksen vaikutus adsorptioon.

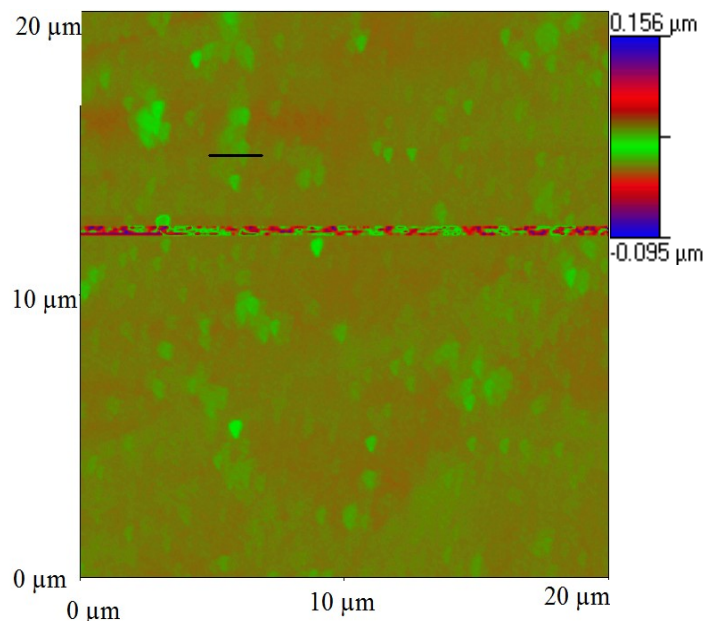


Kuva 32. Konsentraation vaikutus adsorptioon.

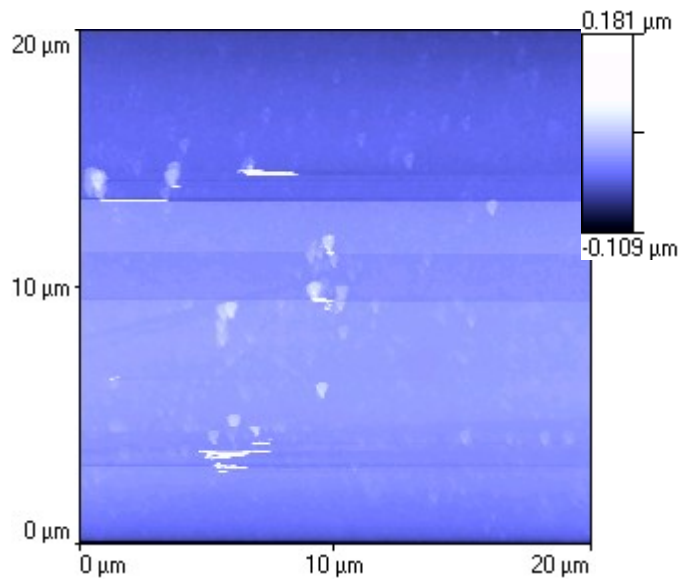
### 5.3.5. AFM

AFM-mittaukset suoritettiin 30 minuutin ja 4 tunnin GO-päällystyksellä valmistetuille kalvoille. Kuvista nähtiin, että neljän tunnin päällystyksen jälkeen GO:ta oli selkeästi enemmän. Mittausten perusteella voidaan myös havaita, ettei GO-kalvo ole kovinkaan yhtenäinen, vaan se koostuu erikokoisista ”kokkareista”. Havaittujen GO-levyjen paksuus vaihteli 6-20 nm eli noin viidestä GO-kerroksesta 20:een kerrokseen<sup>72</sup> ja

laajimmat levyt olivat halkaisijaltaan vähän yli 1  $\mu\text{m}$ . Molemmat kuvat ovat 20  $\mu\text{m}$  x 20  $\mu\text{m}$ .



Kuva 34. 4 tuntia päällystetty kalvo ja korkeusprofiili.

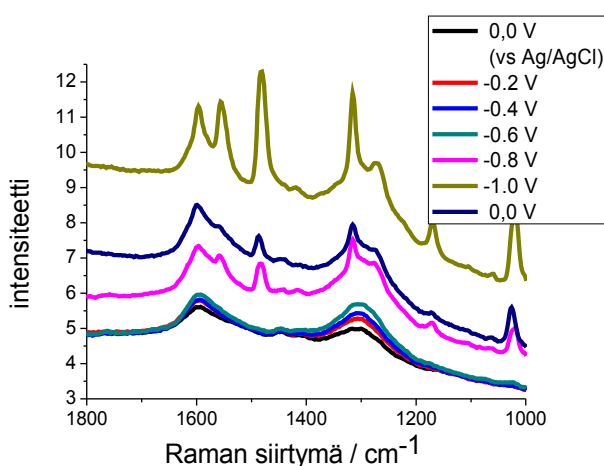


Kuva 33. 30 minuuttia päällystetty kalvo.

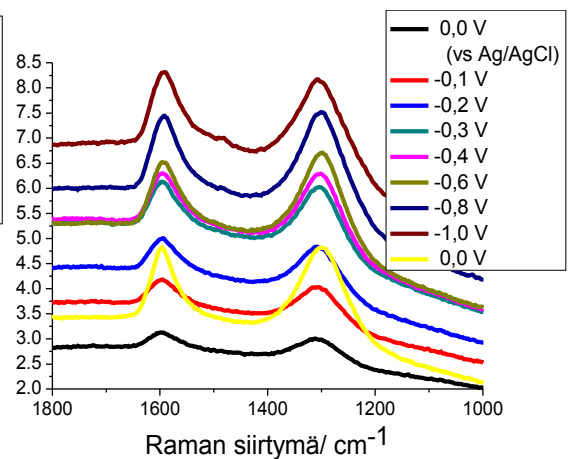
### 5.3.6. SERS

SERS-mittauksissa oli tarkoitus seurata GO:n pelkistymistä mittaamalla spektrit eri potentiaaleissa. Mittauksia suoritettiin kuudella eri kalvolla, jotka kaikki tehtiin samalla tavalla. Tässä tutkielmassa kalvot ovat nimetty kalvot yksi-kuusi mittaussarjassaan. GO:n tärkeimmät Raman-piikit ovat n.  $1350\text{ cm}^{-1}$  näkyvä D-piikki ja n.  $1582\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$  näkyvä G-piikki.<sup>4,72</sup> GO:n pelkistyessä RGO:ksi GN:n  $\text{sp}^2$ -hybridisoitunut säännöllinen hiiliverkosto palautuu osittain ja spektrissä pitäisi havaita D- ja G-vyöhykkeiden siirtyvän vasemmalle spektrissä. Piikkien siirtymä siis todistaisi sen, että sähkökemiallinen pelkistys olisi tapahtunut.<sup>72,99</sup> Myös piikkien kokojen suhde (D/G-suhde) pitäisi muuttua pelkistyessä, koska GO:ssa G-piikin pitäisi olla suurempi kuin D-piikin ja RGO:ssa tilanteen pitäisi olla toisinpäin.<sup>72</sup>

Kuvassa 35 nähdään kalvon kolme ja kuvassa 36 nähdään kalvon kuusi spektrit. Kalvon kuusi spektri on varsin normaalin näköinen RGO:n spektri, mutta kalvon kolme spektreissä näkyy varsin selviä ylimääräisiä piikkejä, jotka sijoittuvat päällekkäin D- ja G-piikkien kanssa. Näitä piikkejä esiintyi myös kolmen muun kalvon spektreissä. Ylimääräiset piikit ilmestyivät spektriin potentiaalissa  $-0,6\text{ V}$  tai  $-0,8\text{ V}$  ja vaikeuttivat huomattavasti piikkien paikkojen ja kokojen selvittämistä. Kaikissa kuvaajissa, joissa esitetään piikkien paikkoja tai kokoja, arvot ovatkin arvioitu spektreistä siten, että ylimääräisten piikkien vaikutus on



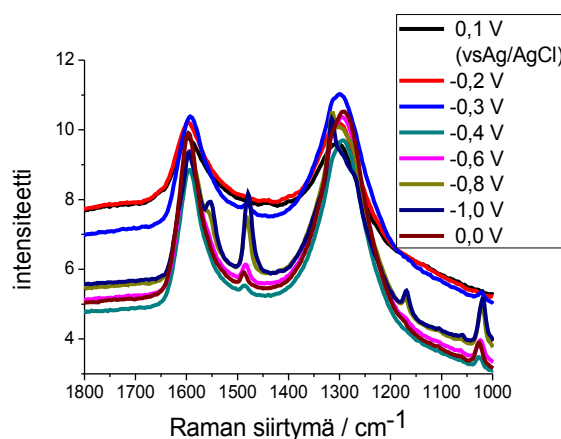
Kuva 35. Kalvon 3 spektrit.



Kuva 36. Kalvon 6 spektrit.

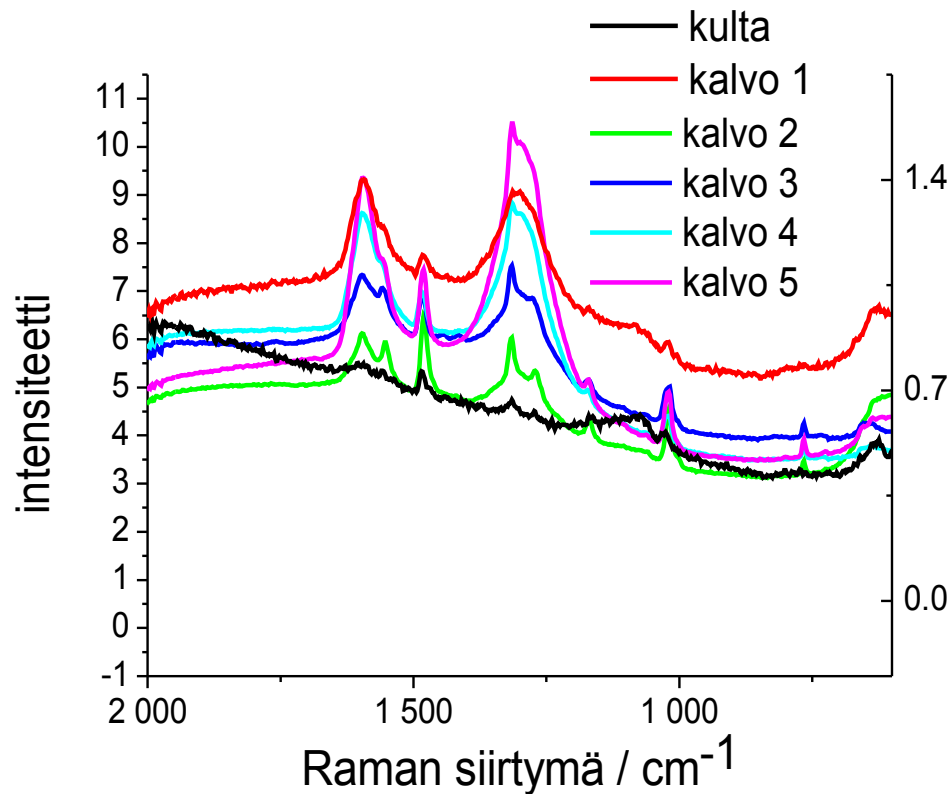
pyrityt minimoimaan. Tästä huolimatta kuvaajat eivät ole välttämättä kovin luotettavia, koska ylimääräisten piikkien vaikutuksesta ei mitenkään päässyt kokonaan eroon. Kuvista nähdään myös, että D-piikin paikka ei vastaa kovin hyvin kirjallisuudessa esiintyvää arvoa vaan piikki havaitaan n.  $1305\text{ cm}^{-1}$  kohdalla. G-piikki puolestaan havaitaan n.  $1595\text{ cm}^{-1}$  kohdalla kuten kirjallisuuslähteissäkin.

Ylimääräisistä piikeistä yritettiin päästä eroon vaihtamalla elektrolyytti NaF-liuoksesta  $\text{NaClO}_4$ -liuokseen. Kuvassa 37 nähdään kalvon viisi  $\text{NaClO}_4$ -liuoksessa mitatut spektrit ja voidaan todeta, ettei elektrolyytin vaihtaminen auttanut mitään.



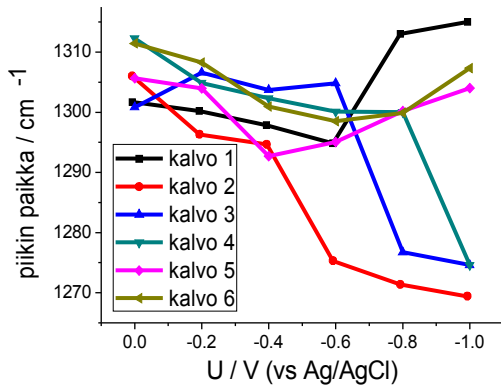
Kuva 37.  $\text{NaClO}_4$ -elektrolyytissä mitatut spektrit.

Kuvassa 38 on esitetty puhtaan kultaelektrodin ja viiden GO-kalvon spektrit potentiaalissa  $-0,8\text{ V}$ . Kultaelektrodin spektri on esitetty eri intensiteettiasteikolla, jotta spektrit saadaan samaan kuvaan. Kuvasta nähdään, että puhtaan kultaelektrodin spektrissä on nähtävissä samat ylimääräiset piikit kuin GO-kalvojen spektreissä, joten piikit johtuvat elektrolyytistä. Koska elektrolyytin suolan vaihtaminen ei auttanut, piikit johtuvat ilmeisesti vedestä. Tässä vaiheessa ei käytetty enää kvartsisilattua vettä, joten vedessä voi mahdollisesti olla jotain epäpuhtauksiakin.

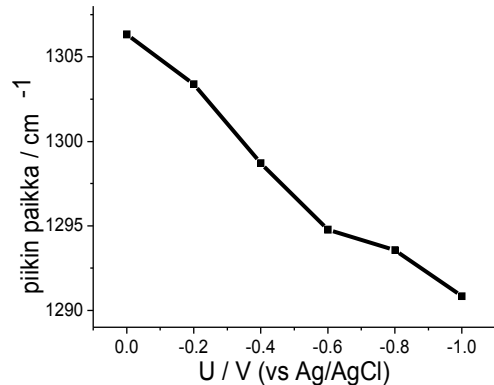


Kuva 38. Puhtaan kultaelektrodin ja eri GO-kalvojen spektrit potentiaalissa  $-0,8$  V (vs Ag/AgCl).

Kuvassa 39 nähdään kaikkien kuuden kalvon D-piikin paikka potentiaalın funktiona. Kuten kuvasta näkyy kuvaajat ovat osittain ristiriitaisia toisiinsa nähden ja osassa kuvaajista näkyy selkeä hyppäys ylimääräisten piikkien ilmestymispotentiaaleissa. Kuvasta 40 kuitenkin nähdään, että kaikkien kalvojen spektreistä lasketun keskiarvon kuvaajan mukaan D-piikki on siirtynyt oikeaan suuntaan ja siirtymän suuruuskin vastaa kirjallisuudessa esiintyviä arvoja.<sup>72</sup>

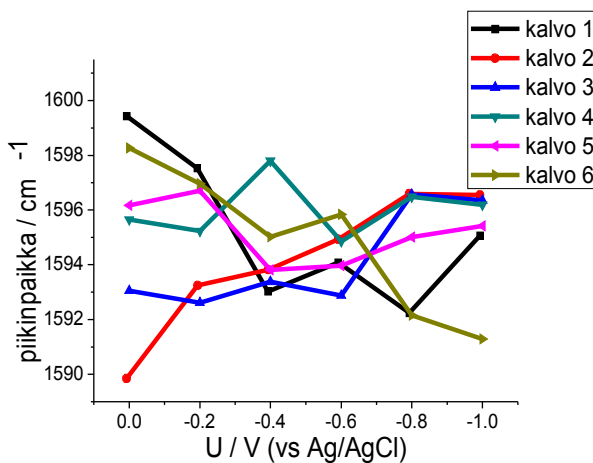


Kuva 39. D-piikin paikka potentiaalin funktiona.

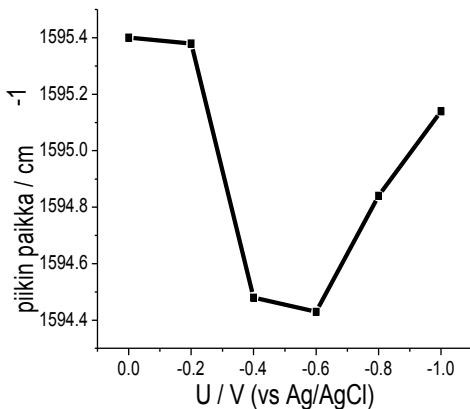


Kuva 40. D-piikin paikan keskiarvo potentiaalin funktiona.

D-piikin siirtymä vaikuttaisi siis vahvistavan GO:n pelkistymisen, mutta G-piikki ei käyttäytynyt kuten olisi voinut olettaa. Kuvasta 41 nähdään, että useimmissa kalvoissa G-piikki ei liikkunut juuri ollenkaan ja kahdessa kalvossa piikki liikkuu väärään suuntaan. Myöskään kuvassa 42 näkyvä G-piikkien paikan keskiarvon kuvaajan mukaan piikit eivät liikkuneet juuri lainkaan. Jos kuitenkin tarkastellaan vain kalvojen yksi ja kuusi kuvaajia havaitaan, että G-piikit siirtyvät oikeaan suuntaan. Kyseisten kalvojen spektreissä ylimääräisiä piikkejä ei juurikaan ollut, joten ylimääräiset piikit voivat estää G-piikin

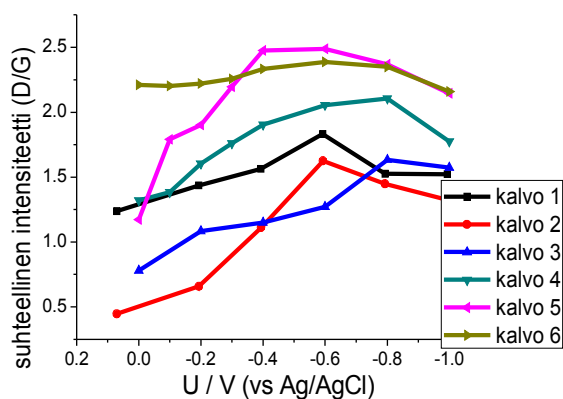


Kuva 41. G-piikin paikka potentiaalin funktiona.

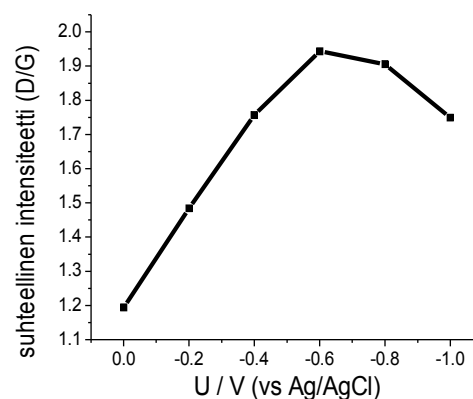


Kuva 42. G-piikin paikan keskiarvo potentiaalin funktiona.

siirtymän havaitsemisen. Näissäkin spektreissä siirtymä ei kuitenkaan ole yhtä suuri kuin kirjallisuudessa.<sup>72,99</sup>



Kuva 43. Suhteellinen intensiteetti potentiaalifunktiona.



Kuva 44. D/G keskiarvo potentiaalifunktiona.

Kuvassa 43 nähdään kaikkien kalvojen suhteelliset intensiteetit (D/G) ja kuvassa 44 suhteellisten intensiteettien keskiarvo potentiaalifunktiona. Kuvaajat ovat varsin samanlaisia kuin kirjallisuudessakin.<sup>72</sup> Intensiteettien suhteen muuttuminen ja D-piikin siirtyminen todistavat GO:n pelkistymisen vaikka G-piikki ei juurikaan vaikuta liikkuvan.

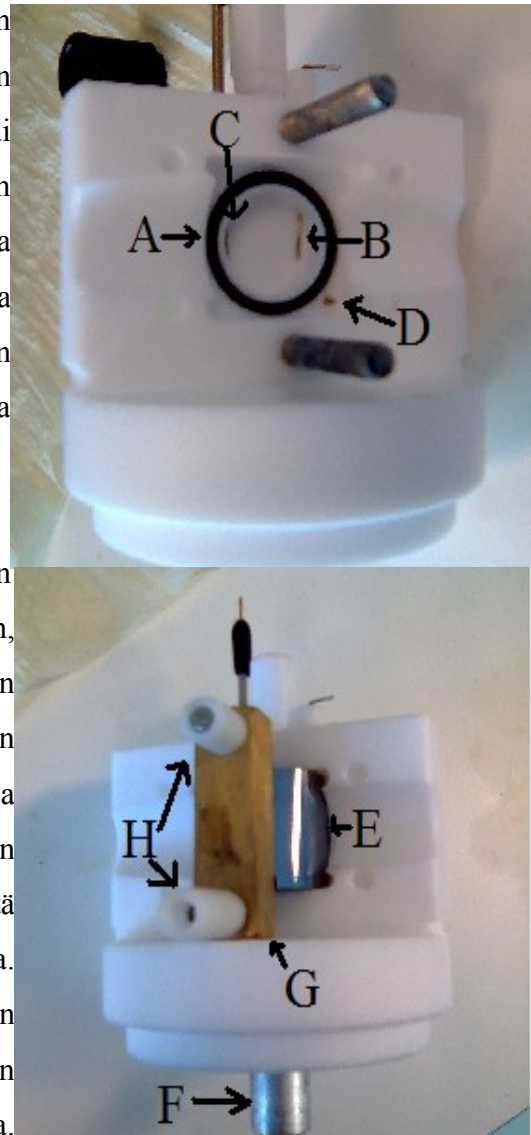
### 5.3.7. SEIRAS

#### 5.3.7.1. SEIRAS-kenno

Turun yliopistossa ei oltu koskaan mitattu SEIRAS-spektrejä, mutta mittauksia varten oli olemassa valmis teflonista valmistettu kenno ja piipuoლისylinteri. Kuvassa 45 nähdään kenno ilman puolisyylinteriä ja puolisyylinteri kiinnitettynä. Kennossa oli puolisyylinteriä varten neliönmuotoinen syvennys ja sen sisällä oli toinen, ympyränmuotoinen, syvennys elektrolyyttiä varten. Sisemmän syvennyksen ympärille tuli tiivisteeksi o-rengas. Kennon yläreunassa oli reikiä, joista vastaelektrodina käytetty platinalanka ja referenssielektrodina käytetty Ag/AgCl-elektrodi saatiin elektrolyyttiin ja kenno saatiin täytettyä piin ollessa

paikoillaan. Ylemmässä kuvassa nähdään platinalanka ympyränmuotoisen syvennyksen oikeassa reunassa ja Ag/AgCl-elektrodi vasemmassa reunassa. Työelektrodina käytettyyn kultapintaan saatiin kontakti kuvassa neliönmuotoisen syvennyksen oikeassa alareunassa näkyvän kennon läpi menevän kultatapin kautta. Tapin kärki oli jousella varustettu ja meni painettaessa tapin sisään.

Mittaustilanteessa kenno tuli pystyyn alemman kuvan alareunassa olevan metallitapin varaan, joten piipuoლისylinteri piti kiinnittää kennoon tiiviisti. Tähän tarkoitukseen käytettiin metallikappaletta, jossa oli kaksi reikää kennossa olevia metalliruuveja varten. Kappale kiristettiin paikoilleen teflonmuttereilla siten, että elektrolyyttiä ei vuotanut kennosta. Metallikappaleen alapinnassa käytettiin pehmusteena kumikerrosta ja kiristys suoritettiin varovaisesti, jottei hauras puolisylinteri hajoa. Kennon käytössä ongelmia aiheutti lähinnä tappi, jolla muodostettiin kontakti kultapintaan. Tapin piti olla riittävän korkealla, jotta kontakti oli riittävän hyvä, mutta myös riittävän matalalla matalalla, jotta piipuoლისylinteri ei jäänyt liian ylös, jolloin elektrolyytti pääsi vuotamaan ulos kennosta.



Kuva 45. SEIRAS-kenno. Kuvassa A on o-rengas, B platinalanka, C Ag/AgCl-elektrodi, D kultatappi, E piipuoლისylinteri, F metallitappi, jonka varaan kenno tuli, G kiristykseen käytetty metallikappale ja H teflonmutterit.

### 5.3.7.2. Kultakalvon valmistus

Koska SEIRAS-mittauksia ei ollut aikaisemmin tehty Turun yliopistossa, piipinnan kultaustakaan ei oltu aikaisemmin testattu. Aluksi yritin muodostaa kultapinnan sputterointipäällystämällä 111-piilevyistä leikatuille piin paloille. Tarkoituksena oli saada säädetyksi kultakerroksen paksuus ja päällystysnopeus suurin piirtein kirjallisuudessa esitettyihin arvoihin eli 10–20 nm ja 0,01 nm/s.<sup>81,84,87,88,103</sup> Kultakerroksen paksuus selvitettiin kvartsikidevaan avulla.

Sputteroinnissa päällystysnopeutta voitiin säätää muuttamalla virtaa, potentiaalia tai argonkaasun painetta. Aluksi selvitin, pystyykö laitteella päällystämään kyllin hitaalla päällystysnopeudella ja mitkä ovat sopivaan nopeuteen vaadittavat arvot. Tässä vaiheessa päällystyskammiossa oli vain kvartsikide eikä lainkaan piitä. Havaittiin, että arvoilla  $I = 20$  mA,  $V = 0,4$  kV ja  $p = 4,0 \cdot 10^{-1}$  Torr päällystysnopeus oli 0,013 nm/s. Kaasunpaineen säätäminen tarkasti oli laitteella varsin haastavaa ja kaasunpaine vaikutti myös virtaan ja potentiaaliin, joten päätin käyttää kyseisiä arvoja enkä yrittänyt saada nopeutta täsmälleen 0,01 nm/s. Leikkasin 111-piistä 2,5cm x 2,5cm kokoisia paloja ja aloin testata päällystämistä, jolloin selvisi, ettei kyseisellä sputterointipäällystämällä saanut päällystettyä pintaa tasaisesti, vaan osa pinnasta jäi lähes ilman kultaa.

Koska sputterointimenetelmä ei toiminut, aloin testaamaan kemiallista päällystystä. Menetelmässä piin kultaus tapahtuu liuoksessa, joka sisältää 2:1 0,015 M  $\text{KAuCl}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  + 0,15 M  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  + 0,05 M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  + 0,05M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ja 2 % HF.<sup>84</sup> Kultausliuoksen valmistamisessa ongelmaksi tuli kullan pelkistyminen jo liuoksessa, mistä seurasi kullan saostuminen pois liuoksesta. Tämän ongelman sai ratkaistua valmistamalla erikseen  $\text{KAuCl}$ -liuoksen, joka sitten lisättiin valmiiseen  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  +  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  +  $\text{NH}_4\text{Cl}$  -liuokseen. Tällä tavoin kulta ilmeisesti välillä pelkistyi vähäisessä määrin jo liuoksessa, koska liuoksen väri vaihteli täysin kirkkaasta hieman kellertävään. Kultausten tehokkuuteen tällä ei kuitenkaan vaikuttanut olevan merkitystä. HF-liuos lisättiin aina liuokseen, jossa oli jo yhdistetty molemmat muut liuokset. Päällystykseen käytettiin aina juuri valmistettuja liuoksia.

Testasin kemiallista päällystystä aluksi 111-piilevystä leikatuilla piilevyillä. Aluksi levyt puhdistettiin piranha-liuoksella, huuhdeltiin vedellä ja kuivattiin lämpökaapissa. Levyjen jäähtyttyä niiden päälle pipetoitiin 40 %  $\text{NH}_4\text{F}$ -liosta 3 minuutiksi. Tämän etsauksen tarkoituksena oli poistaa happikerros piin pinnasta ja korvata se vetykerroksella ja siten parantaa kullan tarttumista ja pysyvyyttä.<sup>84,88,96,103</sup> Etsauksen jälkeen levy pestiin vedellä ja kultausliuos pipetoitiin levyn päälle.

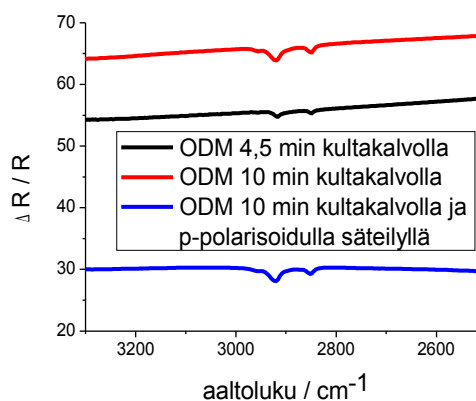
Kirjallisuudesta löytyvissä ohjeissa päällystysaikana on käytetty 60–90 sekuntia,<sup>84,88</sup> mutta kolmen minuutin päällystysen jälkeen testeissä havaittiin vain muutamia pieniä hyvin ohuen näköisiä kulta-alueita. Toisessa käytetyssä kirjallisuusohjeessa käytettiin päällystyslämpötilana 60 °C, joten testasin myös piilevyn lämmittämistä teflonastiassa päällystysajan. Tällä menetelmällä kolmessa minuutissa muodostui jo selkeä, huomattavasti edellistä paksumpi kultakerros. Tarkoituksena oli kuitenkin kehittää huoneenlämmössä tapahtuva päällystysmenetelmä, koska piipuolisylinterin lämmittäminen hallitusti tiettyyn lämpötilaan olisi vaikeaa.

Lisäsin päällystys aikaa ja testasin 15, 40, ja 120 minuutin päällystysiksi. 15 minuutin päällystyksellä tuloksena oli epäyhtenäinen hyvin ohut kalvo, 40 minuutilla suhteellisen tasaiselta näyttävä kalvo ja 120 minuutilla jo selkeästi liian paksulta näyttävä kalvo. Kaikki kultakalvot hajosivat melko helposti vesipesussa. Kalvot sai kuitenkin yleensä pysymään ehjänä upottamalla ne veteen ja antamalla olla siellä.

Testasin myös pitempää, 6 minuutin, etsausaikaa ja piranhapuhdistuksen korvaamista puhdistuksella, jossa piitä pidetään 10 min kuumassa trikloorietyleenissä, asetonissa ja metanolissa, jonka jälkeen pintaa käsiteltiin 1 min 10 % HF-liuoksella ja 6 min 40 %  $\text{NH}_4\text{F}$ -liuoksella.<sup>96</sup> Kumpikin menetelmä hidasti kultakalvon syntyä entisestään, mutta ainakin jälkimmäisellä kultakalvo vaikutti kestävämpään vesipesua hieman paremmin. Testasin myös 100-piilin päällystystä, koska piipuolisylinterin tasaisen pinnan kiderakenteesta ei ollut varmaa tietoa, ja havaitsin, että 100-piisiin kultakalvo muodostui nopeammin kuin 111-piisiin. Piipuolisylinterin tasainen pinta oli kuitenkin todennäköisesti 111-piitä, joten 100-piillä ei testattu sen enempää.

Kaikissa menetelmissä kultakalvo tarttui piihin ensin pipetoidun pisaran reunoilla ja tällä alueella kulta myös pysyi parhaiten kiinni piissä. Seuraavaksi yritin päästä eroon pisarasta aiheutuvista haitoista päällystämällä piilevyä kennossa, jossa oli syvennys kultausliuokselle siten, että piilevyn päällystettävä pinta tuli liuoksen päälle. Tällä tavalla kultaus onnistui selkeästi paremmin ja 15 minuutin päällystyksellä saatiin tasaiselta näyttävä yhtenäinen kultakalvo, joten lopetin piilevytestit ja aloin päällystää piipuolisylinteriä. Puolisylinteriä päällystettäessä puhdistamismenetelmänä käytettiin trikloorietyleeni, asetoni ja metanoli käsittelyä, jonka jälkeen pintaa etsattiin 3 minuutti  $\text{NH}_4\text{F}$ -lioksella. Kultauksaika vaihteli 90 sekunnista 10 minuuttiin.

Kultakalvolle oli kaksi vaatimusta, jotka sen tuli toteuttaa mittausten onnistumista varten: kalvon tuli olla yhtenäinen, jotta se johtaisi sähköä, ja sopivan paksuinen ja sopivasti karhennettu, jotta se aiheuttaisi herkistyksen SEIRAS-mittauksissa. 90 s päällystyksellä ei saatu aikaan yhtenäistä kalvoa, joten sitä ei tutkittu sen enempää.



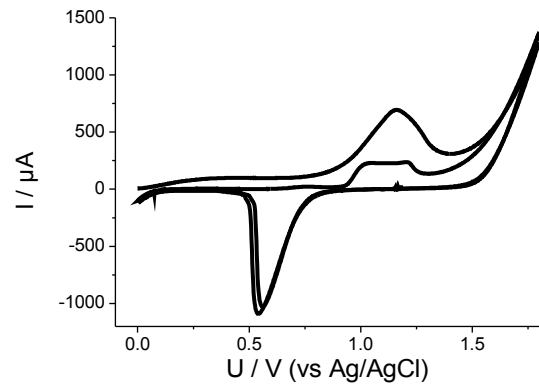
Kuva 46. ODM-kalvot eri kultakalvoilla.

Kalvon paksuuden vaikutusta testattiin ODM-

kalvolla. Kuvasta 46 nähdään, että CH-piikit on selvästi paremmin havaittavissa 10 minuutin päällystyksellä valmistetulta kultakalvolta. Vertailuspekttrinä mittauksissa käytettiin käytetystä kultakalvosta mitattuja spektrejä. Alussa mittaukseen käytettiin polarisoimatonta IR-säteilyä, mutta tästä eteenpäin kaikissa mittauksissa käytettiin p-polarisoitua säteilyä.

Kalvon sähköjohtokykyä testattiin syklisen voltametrian avulla. Mittausalueena käytettiin 0-1800 mV (vs. Ag/AgCl), mittaussnopeutena 100 mV/s ja elektrolyyttinä 0,5 M ultrapuhdasta  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :a, joten voltamogrammissa pitäisi näkyä kullan hapetus- ja pelkistyspiikki. Kuvassa 47 nähdäänkin selkeät hapetus- ja pelkistyspiikit. Mittauksia tehtiin myös 4,5 minuutin päällystyksellä ja 7 minuutin päällystyksellä valmistetusta

kalvosta, mutta kummastakaan ei saatu kunnan tulosta, koska kalvot eivät ilmeisesti olleet riittävän yhtenäisiä. Kaikista kalvoista lohkeili paloja mittausten aikana, joten ne eivät kestäneet mittaolosuhteita kovin hyvin. 10 minuutin päällystyksellä saatu kultakalvo toteutti siis molemmat vaatimukset paremmin kuin lyhyemmillä päällystyksillä saadut kalvot, joten mittauksissa päätettiin käyttää 10 minuutin kultausaikaa.

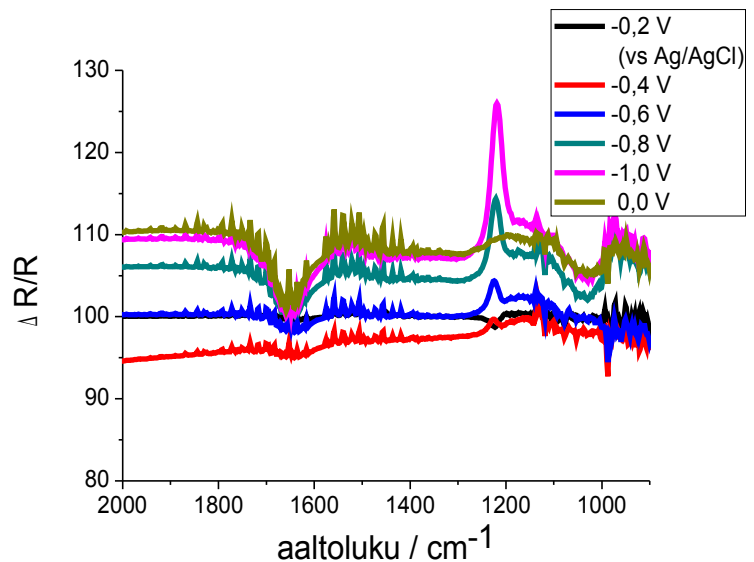


Kuva 47. Kultakalvon voltamogrammi 10 minuuttia päällystetyssä kalvossa.

Kultakalvojen poistamiseen käytettiin kiehumaa 1:1:1 seosta suolahappoa (32 %), vetyperoksidia (30 %) ja vettä. Juuri valmistetulla liuoksella kultakalvon sai liuotettua parissa minuutissa, mutta aikaisemmin käytettyä liuosta käyttäessä kalvon poistamiseen meni melkein tunti.

### 5.3.7.3. SEIRAS-mittaukset

Mittaukset suoritettiin tiiviissä kopissa, jonne virtasi kokoajan typpikaasua. Tästä huolimatta alkuvaiheessa spektreissä näkyi vedestä ja hiilidioksidista johtuvia häiriöitä. Tästä päästiin eroon odottamalla kopin luukun avaamisesta ja kennon asettamisesta paikoilleen noin neljä tuntia



Kuva 48. Ensimmäisen kalvon SEIRAS-spektrit.

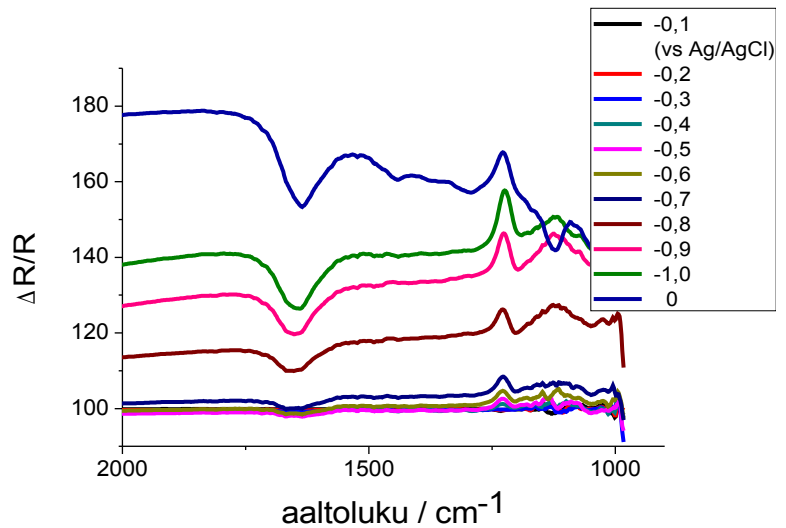
mittausten alkuun. Kuvasta 48 nähdään hyvin veden aiheuttamat häiriöt spektreissä. Kyseisissä spektreissä odotteluaikana käytettiin yhtä tuntia. Kuvassa 49 puolestaan

nähdään spektrit neljän tunnin odottelun jälkeen, jolloin häiriöt ovat lähes hävinneet ja loputkin veden värähtelyt on suodatettu pois spektristä. Ensimmäisissä spektreissä kerättiin 2048 ja toisesta kalvosta mitattaessa 1024 interferogrammia. Kaikissa spektreissä vertailuspektrinä käytettiin mittauksien aluksi potentiaalissa 0,0 V mitattua spektriä.

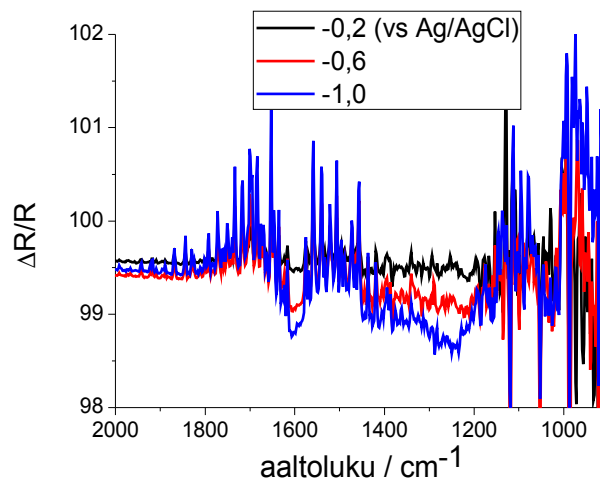
Molemmissa mittauksissa suurimmat muutokset havaittiin  $1650\text{ cm}^{-1}$  ja  $1225\text{ cm}^{-1}$  kohdalla. Negatiivisen piikin  $1650\text{ cm}^{-1}$  kohdalla voi selittää karbonyyliryhmien C=O -sidosten vähenemisellä.<sup>99</sup> Suurin piirtein samalle alueelle osuu myös veden

O-H -sidosten värähtely, joten piikki voisi johtua myös GO-kalvoon sitoutuneesta vedestä.<sup>81,85,99,100,104</sup> Vedestä johtuva piikki olisi kuitenkin huomattavasti kapeampi ja sijaitsisi noin  $1615\text{ cm}^{-1}$  kohdalla,<sup>85,104</sup> joten piikki johtuu korkeintaan osittain vedestä. Saman voi myös päätellä kuvasta 50, jossa nähdään pelkästä kultapinnasta mitatut spektrit. Kuten edellä

mainittiin, piikki on kapeampi ja noin  $1615\text{ cm}^{-1}$  kohdalla. Piikki on myös intensiteetiltään selvästi pienempi kuin GO-kalvojen mittauksissa. Sitä, johtuuko osa piikeistä vedestä, yritettiin tutkia myös mittaamalla spektrit  $\text{D}_2\text{O}$ -liuoksessa, mutta mittauksessa käytettävän potentiostaatin johdoista johtuvat virtapiikit hajottivat kultakalvot ja mittauksista ei saatu



Kuva 49. Toisen kalvon SEIRAS-spektrit.



Kuva 50. Puhtaan kultakalvon SEIRAS-spektrit.

tuloksia. C=O -sidosten pelkistyminen myös palauttaa  $sp^2$ -verkostoa ja tukee siten Raman-spektreissä tehtyjä havaintoja.

Positiivinen piikki  $1225\text{ cm}^{-1}$  kohdalla johtuu todennäköisesti C-OH -venytyksistä.<sup>100</sup> Piikki on positiivinen eli C-OH -sidoksien määrä kasvaa. Määrän kasvu voidaan selittää sillä, että GO:n C=O -sidokset pelkistyvät C-OH -sidoksiksi tai sillä, että kalvoon sitoutuu vettä mittauksen yhteydessä. Piikki voi johtua myös C-O-C -venytyksistä.<sup>101</sup> Ensimmäisessä kalvossa tämä piikki häviää palatessa potentiaaliin 0,0 V, mutta toisessa kalvossa ei. Ensimmäisen kalvon spektrissä nähdään myös negatiivinen piikki  $1030\text{ cm}^{-1}$  kohdalla. Toisen kalvon spektrissä ei tätä piikkiä havaita, mutta siinä havaitaan positiivinen piikki, joka kääntyy negatiiviseksi palatessa potentiaaliin 0,0 V,  $1121\text{ cm}^{-1}$  kohdalla. Molemmat näistä piikeistä voivat johtua C-O -venytyksistä.<sup>99,100,101</sup>

Spektreissä ei havaita piikkiä noin  $1740\text{ cm}^{-1}$  kohdalla, jossa PM-IRRAS -mittauksissa havaittiin karboksyylihapon C=O -venytyspiikki. Tämä viittaisi siihen, ettei menetelmällä saa juurikaan pelkistettyä karboksyyli ryhmiä. Karboksyyli ryhmien pelkistäminen GO:sta on vaikeaa muillakin menetelmillä, mutta toisaalta kyseiset ryhmät sijaitsevat GO-levyjen reunoilla, joten ne eivät vaikuta materiaalin johtavuuteen ja muihin ominaisuuksiin yhtä paljon kuin muut levyjen keskiosissa olevat funktionaaliset ryhmät.<sup>99,101</sup>

Kuvan 28 SEIRAS-kennon voltamogrammista nähdään, että syklisessä voltametriassa pelkistyminen alkaa suurin piirtein -0,3 V kohdalla ja pelkistys piikin huippu on -0,75 V kohdalla. SEIRAS-spektreissä puolestaan pelkistymisestä kertovia piikkejä alkaa muodostua molemmissa mittauksissa -0,4 V kohdalla ja jälkimmäisessä mittauksessa spektri ei juurikaan enää muutu -0,9 V ja -1,0 V välillä. Ensimmäisessä mittauksessa mittausväli oli -0,2 V, joten siitä ei näe missä vaiheessa spektri ei enää muutu. Pelkistyminen näyttäisi siis tapahtuvan melko tarkasti samalla alueella sekä SEIRAS-mittauksissa että syklisessä voltametriassa. Mittauksissa käytettävien elektrolyyttien pH ei ollut sama, mutta SEIRAS-kennon resistanssista johtuva piikin siirtymä on merkittävämpi kuin pH-muutoksesta johtuva siirtymä, joten mittauksia voidaan vertailla keskenään.

## 6. Johtopäätökset

Tutkielman kirjallisessa osassa käytiin läpi käytetyimmät GO:n pelkistysmenetelmät ja todettiin, että yksiselitteisesti parhaan menetelmän valitseminen on ainakin tällä hetkellä mahdotonta. Eri menetelmillä saadaan jo varsin laadukasta RGO:a, mutta menetelmiä tulee edelleen kehittää RGO:n laadun ja teolliseen mittakaavaan soveltuvuuden osalta. Yksi mahdollinen kehityssuunta RGO:n laadun parantamisessa olisi kehittää GO:n valmistusmenetelmää. Tässä tutkielmassa on jo sivuttu erästä uudenlaista GO:n valmistusmenetelmää,<sup>105</sup> josta solvotermisellä pelkistyksellä valmistettu RGO oli huomattavasti vähähappisempaa, ja jonka resistiivisyys oli 100 kertaa alhaisempi kuin tavallisesta GO:sta valmistetun materiaalin.<sup>63</sup>

Työn kokeellisessa osassa onnistuttiin valmistamaan GO-kalvo kultapinnalle ja pelkistämään se sähkökemiallisesti. Pelkistymistä seurattiin syklisellä voltammetrialla ja *in situ* SERS- ja SEIRAS-mittauksilla. Sekä syklisessä voltammetriassa että SEIRAS-mittauksissa pelkistyminen vaikutti tapahtuvan välillä  $-0,3 \text{ V} - (-0,9) \text{ V}$  (vs Ag/AgCl). Mittauksissa havaittiin myös, että palatessa potentiaaliin  $0,0 \text{ V}$  SERS- ja SEIRAS-mittauksissa, spektrit eivät palanneet alkuperäisiksi eli kalvossa tapahtui irreversiibeilitä muutoksi. Työssä havaittiin, että menetelmällä ei pystynyt pelkistämään karboksyyliyhmiä, mutta muut funktionaliset ryhmät pystyttiin ainakin osittain pelkistämään. Mittausten välillä havaitut pienet vaihtelut saattoivat johtua esimerkiksi GO-kalvojen paksuuden ja morfologian vaihteluista, koska AFM-kuvista nähtiin, etteivät GO-kalvot olleet tasaisia parin kerroksen paksuisia kalvoja.

Työssä saatiin kehitettyä menetelmä SEIRAS-aktiivisen kultakalvon valmistamiseen Turun yliopistossa käytettävään kennoon ja selvitettiin toimiva mittaustapa. Mittauksissa todettiin myös, että SEIRAS-menetelmä, jota ei ole käytetty aikaisemmin GO:n pelkistykseen tutkimiseen, on hyvin käyttökelpoinen menetelmä tähän tarkoitukseen. Kultakalvon valmistuksessa sopivaksi päällystys ajaksi havaittiin 10 minuuttia siten, että piin pinta upotettiin päällystysliuokseen. Työssä ei kuitenkaan optimoitu kultakerroksen valmistusmenetelmää sen tarkemmin vaan tyydyttiin siihen, että mittaukset saatiin

suoritettua, joten mittauksia voisi mahdollisesti vielä tehostaa esimerkiksi eripaksuisella kultakalvolla. Lisäksi kennossa käytettävää työelektrodin kontaktina käytettävä kultatappi ei ole välttämättä paras mahdollinen tapa saada kontakti kultakalvoon.

## 7. Kirjallisuusviitteet

- 1 Rao, C.N.R.; Biswas, K.; Subrahmanyam, K.S; Govindaraj, A. *J. Mater. Chem.* **19** (2009) 2457
- 2 Geim, A.K.; Novoselov, K. S. *Nat. Mater.* **6** (2007) 183
- 3 Novoselov, K.S.; Geim, A.K.; Morozov, S.V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S.V.; Grigorieva, I.V.; Firsov, A.A. *Science* **306** (2004) 666
- 4 Allen, M.J.; Tung, V.C; Kaner, R.B *Chem. Rev.* **110** (2010) 132
- 5 Novoselov, K.S.; Jiang D; Schedin F; Booth T.J.; Khotkevich V.V.; Morozov S.V.; Geim A.K. *Proc. Natl Acad. Sci. USA* **102** (2005) 10451
- 6 Rao, C. N. R.; Sood, A. K.; Subrahmanyam, K. S.; Govindaraj, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** (2009) 7752
- 7 Compton, O.C.; Nguyen S.T. *Small* **6** (2010) 711
- 8 Kim, K.S. *Nature* **457** (2009) 706
- 9 Kedzierski, J.; Hsu, P.L.; Healey, P.; Wyatt, P.W.; Keast, C.L.; Sprinkle, M.; Berger, C.; de Heer, W.A. *IEEE Trans. Electron DeVices* **55** (2008) 2078
- 10 Peierls, R.E. *Ann. I. H. Poincare* **5** (1935) 177
- 11 Landau, L.D. *Phys. Z. Sowjetunion* **11** (1937) 26
- 12 Landau, L.D.; Lifshitz, E.M. *Statistical Physics, Part I*, Pergamon Oxford, 1980
- 13 Venables, J.A.; Spiller, G.D.T.; Hanbucken, M. *Rep. Prog. Phys.* **47** (1984) 399
- 14 Evans, J.W.; Thiel, P.A.; Bartelt, M.C. *Sur. Sci. Rep.* **61** (2006) 1
- 15 Partoens, B.; Peeters, F.M. *Phys. Rev. B* **74** (2006) 075404
- 16 Castro Neto, A.H.; Guinea, F.; Peres, N.M.R.; Novoselov, K.S.; Geim, A.K. *Rev. Mod. Phys.* **81** (2009) 109
- 17 Morozov, S.V.; Novoselov, K.S.; Schedin, F; Jiang, D; Firsov, A.A.; Geim, A.K. *Phys. Rev. B* **72** (2005) 201401
- 18 Bolotin, K.I.; Sikes, K.J.; Jiang, Z.; Klima, M.; Fudenberg, G.; Hone, J.; Kim, P;

- Stormer, H.L. *Solid State Commun.* **146** (2008) 351
- 19 Schedin, F.; Geim, A.K.; Morozov, S.V.; Hill, E.W.; Blake, P.; Katsnelson, M.I.; Novoselov, K.S. *Nat. Mater.* **6** (2007) 652
- 20 Nair, R.R.; Blake, P.; Grigorenko, A.N.; Novoselov, K.S.; Booth, T.J.; Stauber, T.; Peres, N.M.R.; Geim, A.K. *Science* **320** (2008) 1308
- 21 Stauber, T.; Peres, N.M.R.; Geim, A.K. *Phys. Rev. B* **78** (2008) 085432
- 22 Hass, J.; de Heer, W.A.; Conrad, E.H. *J. Phys.: Condens. Matter* **20** (2008) 323202
- 23 Jiang, D.E.; Sumpter, B.G.; Dai, S. *J. Chem. Phys.* **126** (2007) 134701
- 24 Collins, D.J.; Zhou, H.C. *J. Mater. Chem.* **17** (2007) 3154
- 25 Ghosh, A.; Subrahmanyam, K.S.; Krishna, K.S.; Datta, S.; Govindaraj, A.; Pati, S.K.; Rao, C. N. R. *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 15704
- 26 Wang, X.; Zhi, L.J.; Mullen, K. *Nano Lett.* **8** (2008) 323
- 27 Eda, G.; Fanchini, G.; Chhowalla, M. *Nat. Nanotechnol.* **3** (2008) 270
- 28 Eda, G.; Lin, Y.Y.; Miller, S.; Chen, C.W.; Su, W.F.; Chhowalla, M. *Appl. Phys. Lett.* **92** (2008) 233305
- 29 Dreyer, D.R.; Park, S.; Bielawski, C.W.; Ruoff, R.S. *Chem. Soc. Rev.* **39** (2010) 228
- 30 Brodie, B.C.; *Philos. Trans. R. Soc. London* **149** (1859) 249
- 31 Staudenmaier, L.; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **31** (1898) 1481
- 32 Hummers, W.; Offeman, R. *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 1339
- 33 Kovtyukhova, N.I.; Ollivier, P.J.; Martin, B.R.; Mallouk, T.E.; Chizhik, S.A.; Buzaneva, E.V.; Gorchinskiy, A.D. *Chem. Mater.* **11** (1999) 771
- 34 Park, S.; Ruoff, R.S. *Nat. Nanotech.* **4** (2009) 217
- 35 McAllister, M.J.; Li, J.L.; Adamson, D.H.; Schniepp, H.C.; Abdala, A.A.; Liu, J.; Herrera-Alonso, M.; Milius, D.L.; Car, R.; Prud'homme R.K.; Aksay, I.A. *Chem. Mater.* **19** (2007) 4396
- 36 Schniepp, H.C.; Li, J.L.; McAllister, M.J.; Sai, H.; Herrera-Alonso, M.; Adamson, D.H.; Prud'homme, R.K.; Car, R.; Saville, D.A.; Aksay, I.A. *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 8535
- 37 Wu, Z.S.; Ren, W.; Gao, L.; Liu, B.; Jiang, C.; Cheng, H.M. *Carbon* **47** (2009) 493
- 38 Lerf, A.; He, H.; Forster, M.; Klinowski, J. *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 4477
- 39 He, H.; Klinowski, J.; Forster M.; Lerf, A. *Chem. Phys. Lett.* **287** (1998) 53

- 40 Boukhvalov, D.W.; Katsnelson, M.I. *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 10697
- 41 Tuinstra, F.; Koenig, J.L. *J. Chem. Phys.* **53** (1970) 1126
- 42 Lucchese, M.M.; Stavale, F.; Martins Ferreira, E.H.; Vilani, C.; Moutinho, M.V.O.; Capaz, R.B.; Achete, C.A.; Jorio, A. *Carbon* **48** (2010) 1592
- 43 Stankovich, S.; Dikin, D.A.; Piner, R.D.; Kohlhaas, K.A.; Kleinhammes, A.; Jia, Y.; Wu, Y.; Nguyen, S.T.; Ruoff, R.S. *Carbon* **45** (2007) 1558
- 44 Li, D.; Muller, M.B.; Gilje, S.; Kaner, R.B.; Wallace, G.G. *Nat. Nanotech.* **3** (2008) 101
- 45 Srinivas, G.; Zhu, Y.; Piner, R.; Skipper, N.; Ellerby, M.; Ruoff, R. *Carbon* **48** (2010) 630
- 46 Shin, H.J.; Kim, K.K.; Benayad, A.; Yoon, S.M.; Park, H.K.; Jung, I.S.; Jin, M.H.; Jeong, H.K.; Kim, J.M.; Choi J.Y.; Lee, Y. H. *Adv. Funct. Mater.* **19** (2009) 1987
- 47 Vasua, K.S.; Chakraborty, B.; Sampath, S.; Sood, A.K. *Solid State Communications* **150** (2010) 1295
- 48 Yang, D.; Velamakanni, A.; Bozoklu, G.; Park, S.; Stoller, M.; Piner, R.D.; Stankovich, S.; Jung, I.; Field, D.A.; Ventrice Jr., C.A.; Ruoff, R.S. *Carbon* **47** (2009) 145
- 49 Mattevi, C.; Eda, G.; Agnoli, S.; Miller, S.; Mkhoyan, K.A.; Celik, O.; Mastrogiovanni, D.; Granozzi, G.; Garfunkel, E.; Chhowalla, M. *Adv. Funct. Mater.* **19** (2009) 2577
- 50 Dey, R.S.; Raj, C.R. *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 21427
- 51 Gao, W.; Alemany, L.B.; Ci, L.; Ajayan, P.M.; *Nat. Chem.* **1** (2009) 403
- 52 Fan, X.; Peng, W.; Li, Y.; Li, X.; Wang, S.; Zhang G.; Zhang, F. *Adv. Mater.* **20** (2008) 4490
- 53 Mohanty, N.; Nagaraja, A.; Armesto, J.; Berry, V. *Small* **6** (2010) 226
- 54 Wang, G.; Yang, J.; Park, J.; Gou, X.; Wang, B.; Liu, H.; Yao, J. *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 8192
- 55 Kaiser, A.B.; Gómez-Navarro, C.; Sundaram, R.S.; Burghard, M.; Kern, K. *Nano Lett.* **9** (2009) 1787–92
- 56 Gómez-Navarro, C.; Weitz, R.T.; Bittner, A.M.; Scolari, M.; Mews, A.; Burghard, M.; Kern, K.; *Nano Lett.* **7** (2007) 3499
- 57 Gengler, R.Y.N.; Spyrou, K.; Rudolf, P. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** (2010) 374015
- 58 Becerril, H.A.; Mao, J.; Liu, Z.; Stoltenberg, R.M.; Bao, Z.; Chen, Y.; *ACS Nano* **2**

- (2008) 463
- 59 Akhavan, O. *Carbon* **48** (2010) 509
- 60 Zhu, Y.; Stoller, M.D.; Cai, W.; Velamakanni, A.; Piner, R.D.; Chen, D.; Ruoff, R.S. *ACS Nano* **4** (2010) 1227
- 61 Chen, W.; Yan, L.; Bangal, B.R. *Carbon* **48** (2010) 1146
- 62 Zhu, Y.; Murali, S.; Stoller, M.D.; Velamakanni, A.; Piner, R.D.; Ruoff, R.S. *Carbon* **48** (2010) 2106
- 63 Wang, H.; Robinson, J.T.; Li, X.; Dai, H. *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 9910
- 64 Cao, A.N.; Liu, Z.; Chu, S.; Wu, M.; Ye, Z.; Cai, Z.; Chang, Y.; Wang, S.; Gong, Q.; Liu, Y. *Adv. Mater.* **22** (2010) 103
- 65 Nethravathi, C.; Rajamathi, M. *Carbon* **46** (2008) 1994
- 66 Zhou, Y.; Bao, Q.; Tang, L.A.L.; Zhong, Y.; Loh, K.P. *Chem. Mater.* **21** (2009) 2950
- 67 Li, X.; Zhang, G.; Bai, X.; Sun, X.; Wang, X.; Wang, E.; Dai, H. *Nat. Nanotech.* **3** (2008) 538
- 68 Dubin, S.; Gilje, S.; Wang, K.; Tung, V.C.; Cha, K.; Hall, A.S.; Farrar, J.; Varshneya, R.; Yang, Y.; Kaner, R.B. *ACS Nano* **4** (2010) 3845
- 69 Gilje, S.; Dubin, S.; Badakhshan, A.; Farrar, J.; Danczyk, S.A.; Kaner, R.B.; *Adv. Mater.* **22** (2010) 419
- 70 Cote, L.J.; Cruz-Silva, R.; Huang, J. *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 11027
- 71 Zhou, M.; Wang, Y.; Zhai, Y.; Zhai, J.; Ren, W.; Wang F.; Dong, S. *Chem. Eur. J.* **15** (2009) 6116
- 72 Ramesha, G.K.; Sampath, S. *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 7985
- 73 Guo, H.L.; Wang, X.F.; Qian, Q.Y.; Wang, F.B.; Xia, X.H. *ACS Nano* **3** (2009) 2653
- 74 Akhavan, O.; Ghaderi, E. *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 20214
- 75 Kim, S.R.; Parvez, K.; Chhowalla, M. *Chem. Phys. Lett.* **483** (2009) 124
- 76 Williams, G.; Seger, B.; Kamat P.V. *ACS Nano* **2** (2008) 1487
- 77 Williams, G.; Kamat, P.V. *Langmuir* **25** (2009) 13869
- 78 Lightcap, I.V.; Kosel, T.H.; Kamat, P.V. *Nano Lett.* **10** (2010) 577
- 79 Steurer, P.; Wissert, R.; Thomann, R.; Mülhaupt, R. *Macromol. Rapid Commun.* **30** (2009) 316
- 80 Yamaguchi, H.; Eda, G.; Mattevi, C.; Kim, H.K.; Chhowalla, M. *ACS Nano* **4** (2010)

524

- 81 Ataka, K.; Yotsuyanagi, T.; Osawa, M. *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 10664
- 82 Kneipp, K.; Kneipp, H.; Itzkan, I.; Dasari, R.R.; Feld, M.S. *Chem. Rev.* **99** (1999) 2957
- 83 Smith, W.E. *Chem. Soc. Rev.* **37** (2008) 955
- 84 Miyake, H.; Ye, S.; Osawa, M. *Electrochemistry Communication* **4** (2002) 973
- 85 Delgado, J.M.; Orts, J.M.; Perez, J.M.; Rodes, A. *J. Electroanal. Chem.* **617** (2008) 130
- 86 Osawa, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **70** (1997) 2861
- 87 Imae, T.; Torii, H. *J. Phys. Chem.* **104** (2000) 9218
- 88 Akata, K.; Heberle, J. *Anal. Bioanal. Chem.* **388** (2007) 47
- 89 Huang, B.B.; Wang, J.Y.; Huo S.J.; Cai, W.B. *Surf. Interface Anal.* **40** (2008) 81
- 90 Wang, Z.; Zhou, X.; Zhang, J.; Boey, F.; Zhang, H. *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 14071
- 91 Zhou, X.; Huang, X.; Qi, X.; Wu, S.; Xue, C.; Boey, F.Y.C.; Yan, Q.; Chen, P.; Zhang, H. *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 10842
- 92 Hirata, M.; Gotou, T.; Horiuchi, S.; Fujiwara, M.; Ohba, M. *Carbon* **42** (2004) 2929
- 93 Siquera Petri, D.F.; Wenz, G.; Schunk, P.; Schimmel, T. *Langmuir* **15** (1999) 4520
- 94 Fukushima, H.; Seki, S.; Nishikawa, T.; Takiguchi, H.; Tamada K.; Abe K.; Colorado, R.; Graupe, M.; Shmakova, O. E.; Lee, T. R. *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 7417
- 95 Gao, P.; Gosztola, D.; Leung, L-W. H.; Weaver, M.J. *J. Electroanal. Chem.* **233** (1987) 211
- 96 de Villeneuve, C.H; Pinson, J.; Bernard, M.C.; Allongue, P. *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 2415
- 97 Xiao, X.Y.; Sun, S.G. *Electrochimica Acta* **45** (2000) 2897
- 98 Holler, F.J.; Skoog, D.A.; Crouch, S.R. *Principles of Instrumental Analysis*, Thomson books/cole, 2007
- 99 Sreepsrasad, T.S.; Samal, A.K.; Pradeep, T. *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 1727
- 100 Stankovich, S.; Piner, R.D.; Nguyen, S.T.; Ruoff, R.S. *Carbon* **44** (2006) 3342
- 101 Si, Y.; Samulski, E.T. *Nano Lett.* **8** (2008) 1679
- 102 Chinowsky, T.M.; Quinn, J.G.; Bartholomew D.U.; Kaiser, R.; Elkind, J.L. *Sensors and Actuators B* **6954** (2003) 1
- 103 Aroca, R. *Surface-enhanced vibrational spectroscopy*, John Wiley & Sons, 2006
- 104 Pronkin, S.; Hara, M.; Wandlowski, T. *Russian Journal of Electrochemistry* **42** (2006)

1177

105 Li, X.; Zhang, G.; Bai, X.; Sun, X.; Wang, X.; Wang, E.; Dai, H. *Nat. Nanotech.* **3**  
(2008) 538