

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΝΗΓΜΕΝΟΥ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΜΕ ΑΜΕΛΗΤΕΑ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΜΕΣΩ ΑΠΕΥΘΕΙΑΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗΣ ΜΕ LASER ΣΕ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Α. Αντωνέλου^{1,2*}, Λ. Συγγέλου¹, Κ. Βρεττού², Β. Γεωργακίλας² & Σ. Ν. Γιαννόπουλος¹

¹ Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας, Ινστιτούτο Επιστημών Χημικής Μηχανικής, Ρίο-Πάτρα

² Τμήμα Επιστήμης των Υλικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Ρίο- Πάτρα

(*antanelou@iceht.forth.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου (GO) αποτελεί ένα από τους πιο ευέλικτους τρόπους για την παραγωγή μεγάλου όγκου γραφενικού τύπου υλικών με σχετικά υψηλή αγωγιμότητα. Για την επίτευξη αυτού του στόχου έχει εξεταστεί ένας αριθμός χημικών και θερμικών μεθοδολογιών, η κάθε μία από τις οποίες έχει συγκεκριμένα πλεονεκτήματα καθώς και περιορισμούς. Η αναγωγή του GO με την χρήση πηγών laser εμφανίζεται ως μια πολλά υποσχόμενη μεθοδολογία ώστε να αποφευχθούν οι περιορισμοί που προκύπτουν από την αναγωγή με θερμικό ή χημικό τρόπο. Ενώ στην βιβλιογραφία υπάρχουν αναφορές για την αναγωγή του GO με την βοήθεια πηγών laser, η μετατροπή του σε ένα υλικό με τις επιθυμητές ηλεκτρικές ιδιότητες παραμένει ακόμα ένα άλυτο πρόβλημα. Στην παρούσα εργασία δείχνουμε ότι με την χρήση πηγών laser χαμηλού κόστους, με διάρκεια παλμών στην κλίμακα των ms, μπορεί να επιτευχθεί αναγωγή του GO σε ένα προϊόν με πολύ χαμηλότερη αντίσταση επιφάνειας (sheet resistance, R_s) σε σχέση με τις τιμές που έχουν καταγραφεί μέχρι σήμερα χρησιμοποιώντας οποιαδήποτε άλλη μέθοδο αναγωγής του GO. Για λόγους σύγκρισης έλαβε χώρα αναγωγή του GO τόσο με θερμικό όσο και με χημικό τρόπο. Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις φασματοσκοπίας Raman και φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες-X (XPS) για τα ανηγμένα δείγματα με διαφορετικούς τρόπους, ώστε να διαπιστωθούν οι δομικές αλλαγές μετά την απομάκρυνση των οξειδικών ειδών αλλά και για να εξακριβωθεί ο βαθμός αποκατάστασης των δομικών ατελειών. Δεδομένου ότι η προτεινόμενη διαδικασία αναγωγής με laser συμβαίνει σε συνθήκες περιβάλλοντος, απουσία κενού, υψηλής θερμοκρασίας και άλλων ειδικών συνθηκών, γίνεται αντιληπτό πως η εν λόγω μέθοδος είναι αρκετά υποσχόμενη για την παραγωγή μεγάλου όγκου και υψηλής ποιότητας τελικού προϊόντος με χαμηλό κόστος και αμελητέα περιβαλλοντική επιβάρυνση.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ένας από τους πιο αποτελεσματικούς τρόπους για την παραγωγή μεγάλου όγκου γραφενίου αποτελεί η οξείδωση του GO. Η ποιότητα του ανηγμένου προϊόντος (κρυσταλλικότητα, συγκέντρωση ατελειών, κλπ.) ποικίλει ανάλογα με τον τρόπο αναγωγής. Η χημική μέθοδος είναι η κύρια οδός για την αναγωγή του GO η οποία απαιτεί τη χρήση δραστικών χημικών ουσιών όπως είναι η υδραζίνη, υδρίδια μετάλλων ή υδροϊωδικό οξύ^{[1],[2]}. Άλλες εναλλακτικές μέθοδοι αναγωγής που έχουν χρησιμοποιηθεί είναι η υδροθερμική^{[3],[4]}, η ηλεκτροχημική^{[5],[6]}, η θερμική^{[7],[8]}, η φωτοκατάλυση^{[9],[10]}, η χρήση μικροκυμάτων^{[11],[12]}, η ακτινοβολία με laser^{[13]-[15]} καθώς και συνδυασμός των παραπάνω μεθοδολογιών.

Η αναγωγή του GO η οποία λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες είναι αρκετά αποτελεσματική και αποδοτική, αλλά συνοδεύεται από συγκεκριμένα μειονεκτήματα. Η χρήση υψηλής θερμοκρασίας συνεπάγεται σημαντική κατανάλωση ενέργειας απαιτώντας ταυτόχρονα αδρανείς συνθήκες. Επιπλέον, η χρήση υψηλών θερμοκρασιών αποκλείει την χρήση συγκεκριμένων υποστρωμάτων τα οποία έχουν μικρή ανεκτικότητα σε θερμοκρασιακή καταπόνηση. Εναλλακτικά, ενώ η αναγωγή με χημικό τρόπο μπορεί να είναι μια διαδικασία που προσφέρει μεγάλο όγκο προϊόντων, απαιτεί τη χρήση αντιδραστηρίων για την αναγωγή του GO, τα οποία δεν είναι φιλικά προς το περιβάλλον, με αποτέλεσμα να μην είναι μια βιώσιμη προσέγγιση. Συνεπώς, για την αντιμετώπιση των παραπάνω μειονεκτημάτων το ενδιαφέρον στρέφεται σε πιο καθαρές,

αποτελεσματικές και άμεσες μεθοδολογίες για την αναγωγή του GO όπως είναι η χρήση των πηγών laser.

Οι μεθοδολογίες αναγωγής του GO οι οποίες βασίζονται στην ακτινοβολήσή του με laser άρχισαν να κερδίζουν έδαφος τα τελευταία χρόνια καθώς αποτελούν εναλλακτικές πρακτικές στις οποίες δεν εφαρμόζεται χρήση επικίνδυνων χημικών. Μια περιήγηση στις διάφορες μελέτες αναγωγής του GO με χρήση laser με έμφαση στους μηχανισμούς μετατροπής του υλικού, απαντάται σε πρόσφατα άρθρα ανασκόπησης^{[16][17]}. Επιγραμματικά, ορισμένες από τις σημαντικότερες εργασίες συνοψίζονται ως εξής. Οι Sokolon *et al.* χρησιμοποιώντας ένα excimer laser ($\lambda=248$ nm, διάρκεια παλμού 25 ns) σε ατμόσφαιρα απαλλαγμένη από οξυγόνο παράγαγαν ανηγμένο GO^[18]. Επιπλέον, σε διαφορετικά αδρανή περιβάλλοντα και υψηλό κενό παράγαγαν γραφενικές δομές η ποιότητα των οποίων εξαρτάται από τις συνθήκες. Και στις δύο περιπτώσεις, τα φάσματα Raman έδειξαν την δημιουργία γραφενικών δομών αφού ο λόγος των κορυφών Raman 2D και G ήταν σχετικά ικανοποιητικός ($I^{2D} / I^G \approx 0.5$) ενώ ο λόγος C/O, όπως αυτός καθορίστηκε από την τεχνική XPS, είχε υψηλή τιμή (~ 25). Επιπλέον, οι μετρήσεις της αντίστασης επιφανείας R_s είχαν τιμές στο διάστημα 100-500 $\Omega \text{ sq}^{-1}$, η οποία είναι αρκετά μικρότερη της συνήθους τιμής του ανηγμένου GO.

Οι Guan *et al.*^[19] επιχείρησαν την αναγωγή του GO χρησιμοποιώντας παλμικό laser ($\lambda=1064$ nm, διάρκεια παλμού 10 ps). Κατά τη διαδικασία ακτινοβολήσης το υλικό τοποθετήθηκε σε δύο διαφορετικά περιβάλλοντα, υπό ροή αέριου αζώτου και εμβαπτισμένο σε υγρό άζωτο. Διαπιστώθηκε αναγωγή του GO σε σημαντικό βαθμό και στις δύο αυτές περιπτώσεις, όπως επιβεβαιώθηκε με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας Raman αφού ο λόγος των κορυφών 2D και G βρέθηκε να είναι $I^{2D}/I^G \approx 0.7$. Στην εργασία αυτή η αντίσταση επιφανείας είχε τιμές $10^4 \Omega \text{ sq}^{-1}$ και 50-60 $\Omega \text{ sq}^{-1}$ για τα υλικά που ακτινοβολήθηκαν υπό σε περιβάλλοντα αέριου και υγρού αζώτου, αντίστοιχα. Στη δεύτερη περίπτωση έχουμε τη μικρότερη που αναφέρθηκε έως τότε στη βιβλιογραφία, R_s .

Επιγραμματικά, δύο είναι οι κύριες προϋποθέσεις που πρέπει να ικανοποιούνται ώστε να θεωρηθεί η μέθοδος της αναγωγής βιώσιμη: (α) το ανηγμένο GO πρέπει να αποκτά βελτιωμένη ηλεκτρική αγωγιμότητα (με την απομάκρυνση των ομάδων που περιέχουν οξυγόνο αλλά και με την μερική μετατροπή των ατόμων με υβριδισμό sp^3 σε sp^2) και (β) να μπορεί να παραχθεί υψηλής ποιότητας ανηγμένο GO σε μεγάλη κλίμακα. Στην παρούσα εργασία παρουσιάζουμε αποτελέσματα τα οποία καταδεικνύουν τη δυνατότητα lasers, τα οποία είναι ευρέως διαθέσιμα σε εμπορικές εφαρμογές, στην επιτυχημένη αναγωγή του GO με εύκολο και οικονομικά ωφέλιμο τρόπο. Ειδικότερα, παρουσιάζεται η μεθοδολογία της αναγωγής του GO καθώς και συγκριτική μελέτη μεταξύ διαφορετικών τύπων αναγωγής του GO χρησιμοποιώντας διαφορετικές μεθοδολογίες (χημική και θερμική μέθοδος).

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Η αναγωγή του GO πραγματοποιήθηκε με τρεις διαφορετικές διαδικασίες: (α) με χημικό τρόπο (C-rGO), (β) με θερμική επεξεργασία (T-rGO) και (γ) με την ακτινοβολήση με χρήση laser (L-rGO). Η αναγωγή μέσω των τριών αυτών διαδικασιών έλαβε χώρα ως εξής:

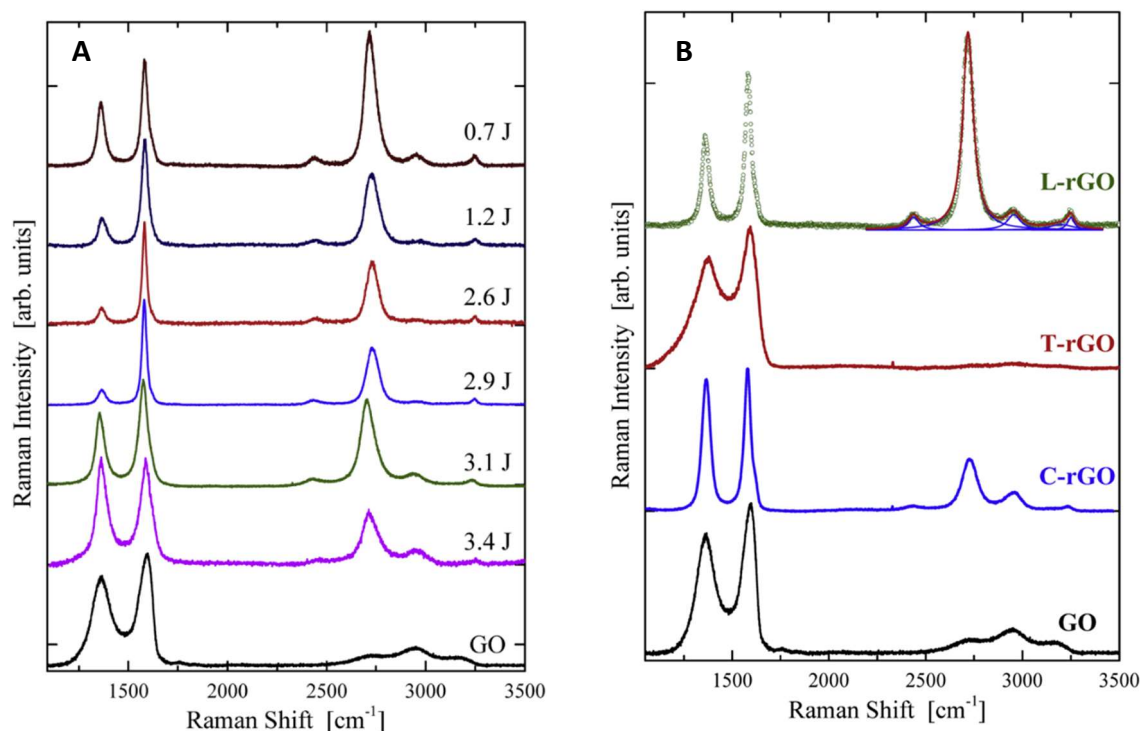
Για τη χημική αναγωγή, ποσότητα 10 mg GO διασπάθηκε σε υδατικό διάλυμα NaBH_4 (100 mM) και θερμάνθηκε στους 80 °C για 4h. Το χρώμα του αντιδρώντος διαλύματος άλλαξε από καφέ σε σχεδόν μαύρο, υποδεικνύοντας την επιτυχημένη τροποποίηση του GO σε r-GO. Έπειτα, το προϊόν εκπλύθηκε επαρκώς με απιονισμένο νερό και συλλέχθηκε μετά την διαδικασία διήθησης σε μορφή λεπτού φύλλου, πάχους ~ 80 -100 μm .

Για την αναγωγή με θερμικό τρόπο χρησιμοποιήθηκε οριζόντιος κυλινδρικός φούρνος. Πριν την διαδικασία θέρμανσης, ο φούρνος απαερώθηκε με την παροχή αέριου Ar για 1h υπό συνεχή ροή 120 sccm για να απομακρυνθούν τα ίχνη του οξυγόνου. Ακολούθως, η θερμοκρασία αυξήθηκε μέχρι τους 800 °C σε διάστημα 20 min και διατηρήθηκε στην τιμή αυτή για 30 min, ενώ καθ' όλη την διάρκεια της αναγωγής η ροή του αερίου διατηρήθηκε σταθερή.

Η αναγωγή του GO με την βοήθεια laser έγινε με την χρήση laser Rofin (Basel Lasertech) Desktop 4007 Nd-YAG ($\lambda = 1064$ nm, διάρκεια παλμών στην περιοχή των ms). Ακτινοβολήθηκε φύλλο GO διαστάσεων 1×1 cm². Η διαδικασία την ακτινοβολήσης έλαβε χώρα σε συνθήκες περιβάλλοντος χωρίς την βοήθεια αδρανούς αερίου. Διαφορετικές συνθήκες ακτινοβολήσης (διάμετρος της εστιαζόμενης δέσμης, ροή ακτινοβολίας, διάρκεια και συχνότητα παλμών) χρησιμοποιήθηκαν για να επιλεγθούν οι βέλτιστες συνθήκες με τις οποίες σαρώθηκε το δείγμα για να πραγματοποιηθεί η αναγωγή του GO. Η βελτιστοποίηση επιτεύχθηκε για ενέργεια παλμών 0.7 J και διάμετρο δέσμης 2.6 mm (Σχήμα 1A).

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ RAMAN

Για τον χαρακτηρισμό των υλικών που παράχθηκαν χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία Raman με σκοπό να διερευνηθεί ο βαθμός της αναγωγής του οξειδίου του γραφενίου. Διαφορετικές παράμετροι όπως ο σχετικός λόγος των εντάσεων των κορυφών D, G και 2D (I^D / I^G , I^{2D} / I^G), το εύρος της G κορυφής, η φασματική μορφή της κορυφής 2D καθώς και άλλες παράμετροι, όπως ο σχετικός λόγος των sp^3 και sp^2 υβριδικών τροχιακών, είναι οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι αξιόπιστοι δείκτες για τον χαρακτηρισμό της ποιότητας του γραφενίου.



Σχήμα 1: Α. Αντιπροσωπευτικά φάσματα Raman του GO και των ακτινοβολημένων δειγμάτων σε συνθήκες περιβάλλοντος. Β. Σύγκριση φασμάτων Raman του GO και του ανηγμένου GO το οποίο έχει επιτευχθεί με χημικό τρόπο (C-rGO), θερμική επεξεργασία (T-rGO) και με την χρήση laser (L-rGO)^[20].

Στο Σχήμα 1A παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικά φάσματα Raman ανηγμένου GO το οποίο έχει παραχθεί υπό διαφορετικές συνθήκες ακτινοβολήσης. Σε όλες τις χρησιμοποιούμενες συνθήκες τα φάσματα υποδεικνύουν ότι έχει επιτευχθεί σημαντική αναγωγή του GO, παρόλο που συγκρινόμενα μεταξύ τους παρατηρούνται διαφοροποιήσεις. Σε όλες τις περιπτώσεις η ακτινοβολήση οδηγεί σε αξιοσημείωτες μεταβολές των παραμέτρων των φασμάτων. Αυτές συμπεριλαμβάνουν, σημαντική μεταβολή στον λόγο I^D / I^G , μείωση του πλάτους των φασματικών κορυφών D και G και την παράλληλη αύξηση του λόγου I^{2D} / I^G . Όπως φαίνεται και από τα δυο άνω φάσματα του Σχήματος 1A η μικρή ένταση της προσπίπτουσας ενέργειας, καθώς και η μεγάλη εστιακή διάμετρος της δέσμης δίνουν βέλτιστα αποτελέσματα σχετικά με την αναγωγή του GO. Οι

παρατηρούμενες διαφορές δεν πιστοποιούν μόνο την απομάκρυνση μεγάλου κλάσματος ομάδων που περιέχουν οξυγόνο αλλά και αποδοτική μετατροπή στο υβριδισμό των δεσμών που μετατρέπονται από sp^3 σε sp^2 . Ειδικά το τελευταίο, ενώ αποτελεί κρίσιμη παράμετρο για την βελτίωση της αγωγιμότητας του ανηγμένου GO, δεν επιτυγχάνεται σε καμία μελέτη αναγωγής του GO με τη χρήση laser διάρκειας βραχέων παλμών.

Το **Σχήμα 1B** παρουσιάζει τα βέλτιστα φάσματα Raman για το GO το οποίο έχει αναχθεί με τις τρεις διαφορετικές επεξεργασίες, οι οποίες περιγράφηκαν πιο πάνω. Η σύγκρισή τους αποκαλύπτει την ικανότητα της παραγωγής πολύ υψηλής ποιότητας ανηγμένου GO με την χρήση laser σε αντίθεση με το ανηγμένο GO με χρήση των δυο κλασικών μεθοδολογιών αναγωγής. Όσον αφορά την περιοχή των υψηλών συχνοτήτων του φάσματος Raman του L-rGO, παρουσιάζεται ανάλυση της κορυφής 2D και των γειτονικών της με καμπύλες τύπου Lorentz. Η ανάλυση αυτή πιστοποιεί ότι η κορυφή 2D μπορεί να περιγραφεί ικανοποιητικά με τη χρήση μιας απλής κορυφής Lorentz. Στον **Πίνακα 1** παρουσιάζονται συγκεντρωτικά επιλεγμένα χαρακτηριστικά των φασμάτων που παρουσιάζονται στο Σχήμα 1B ώστε να οδηγηθούμε σε μια ποσοτική περιγραφή των δομικών αλλαγών των ανηγμένων GO με τις διαφορετικές μεθοδολογίες. Είναι σημαντικό να σημειωθεί σε αυτό το σημείο ότι ο λόγος του εμβαδού της κορυφής 2D ως προς την κορυφή G για το L-r GO υπολογίστηκε $I^{2D}/I^G \approx 1.67$ που μέχρι στιγμής είναι το ο υψηλότερος λόγος που έχει αναφερθεί βιβλιογραφικά.

Τα παραπάνω αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι χρησιμοποιώντας ένα σχετικά χαμηλού κόστους laser, σε συνθήκες περιβάλλοντος και ακτινοβολώντας με έναν μόνο παλμό περιοχής διαμέτρου μερικών mm, το GO μπορεί να μετατραπεί σε δομές γραφενίου υψηλής ποιότητας [20]. Επιπλέον, αυτή η διαδικασία δεν είναι κατάλληλη μόνο για την απομάκρυνση των ομάδων του οξυγόνου αλλά και στο να επιτευχθεί ταυτοχρόνως η μετατροπή των sp^3 υβριδισμένων ατόμων σε sp^2 .

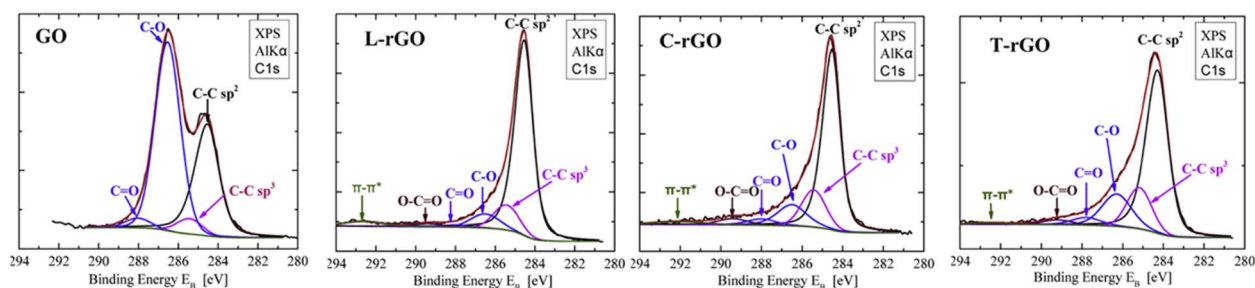
Πίνακας 1: Παράμετροι των φασμάτων Raman για το GO καθώς και τα ανηγμένα δείγματα.

Sample	$\omega(D)$	$D(FWHM)$	$\omega(G)$	$G(FWHM)$	ID/IG	$\omega(2D)$	$2D(FWHM)$
GO	1366	112	1588	70	1.24	2719	194.35
C-rGO	1367	46	1578	39	1.12	2728	89.5
T-rGO	1387	233	1590	96	2.31	–	–
L-rGO	1362	48	1583	35	0.56	2719	68

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΧΡS

Η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες-X χρησιμοποιήθηκε για να γίνει κατανοητή η σχέση μεταξύ της χημικής δομής του GO/rGO και των φυσικών ιδιοτήτων του. Το Σχήμα 2 παρουσιάζει την ανάλυση σε επιμέρους συνιστώσες της κορυφής C1s του GO και των rGO που παρήχθησαν με τις τρεις διαφορετικές μεθοδολογίες. Τα κλάσματα των παραπάνω χημικών ειδών καθώς και το ποσοστό της κορυφής $\pi-\pi^*$ για το κάθε δείγμα φαίνονται στον Πίνακα 2. Συγκρίνοντας τα ποσοστά των ειδών αυτών για τα ανηγμένα δείγματα είναι φανερό ότι η αναγωγή είναι πιο αποτελεσματική στην περίπτωση του L-rGO επειδή οι σχετικοί λόγοι των sp^2 δεσμών και των δεσμών $\pi-\pi^*$ είναι υψηλότεροι από τους αντίστοιχους λόγους των δειγμάτων C-rGO και T-rGO. Επιπλέον, ο λόγος C/O στο L-rGO είναι αρκετά υψηλότερος από τον αντίστοιχο λόγο στο C-rGO και συγκρίσιμος με αυτόν του T-rGO. Τα αποτελέσματα της παρούσας τεχνικής συμβαδίζουν με αυτά της φασματοσκοπίας Raman, ενισχύοντας τον ισχυρισμό ότι η αναγωγή με την χρήση laser είναι η πιο αποτελεσματική μέθοδος για την αναγωγή του GO σε σχέση με τις άλλες δύο μεθοδολογίες. Επιπλέον, η παρουσία μεγαλύτερου ποσοστού των sp^2 δεσμών καθώς και η παρουσία των δεσμών

π - π^* στο L-rGO υποδηλώνει την εμφάνιση των απεντοπισμένων p τροχιακών, χαρακτηριστικό των αρωματικών δεσμών του άνθρακα.



Σχήμα 2: Ανάλυση κορυφών C1s για τα δείγματα GO, L-rGO, C-rGO and T-rGO.

Πίνακας 2: Ατομικά ποσοστά των sp^2 , sp^3 , εποξειδίων (C-O-C, C-O(H)), καρβονυλίων, καρξυλίων, π - π^* δεσμών και του λόγου C/O όπως αυτά προέχονται από την ανάλυση των φασμάτων XPS για τα C1s. Παρουσιάζεται επίσης η τιμή της επιφανειακής αντίστασης R_s .

Sample	% sp^2	% sp^3	% C-O-C, C-O(H)	C=O	O-C=OH	π - π^*	C/O(± 0.1)	R_s ($k\Omega\ sq^{-1}$)
GO	38.2	4.3	54.8	2.7	-	-	1.4	>103
L-rGO	75.8	10.2	6.9	1.4	1.8	3.9	8.4	4×10^{-2}
C-rGO	64.3	14.9	11.6	3.5	3.5	2.1	5.2	1.2
T-rGO	63.0	15.0	15.0	3.8	2.4	0.9	8.6	2.0

ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ

Η όσο το δυνατόν χαμηλότερη τιμή της R_s είναι σημαντική για την επιβεβαίωση της αποτελεσματικότητας της αναγωγής του GO, δεδομένου ότι η παράμετρος αυτή συνδέεται με τον αρωματικό χαρακτήρα των στρωμάτων του γραφενίου. Γενικά, ενώ το GO έχει αντίσταση που τείνει προς μονωτή ($>10^7\ \Omega\ sq^{-1}$), η χημική αναγωγή το μετατρέπει εν μέρει σε αγωγίμο. Σύμφωνα με την παρούσα βιβλιογραφία η τιμή της R_s του rGO προερχόμενη από χημικές μεθοδολογίες ή από συνδυασμό χημικών και θερμικών κατεργασιών εμπίπτουν στην περιοχή των $M\Omega\ sq^{-1}$ - $k\Omega\ sq^{-1}$.^[1] Η μετατροπή του GO με την χρήση ακτινοβολίας laser επιφέρει μια αξιοσημείωτη μείωση της αντίστασης επιφανείας R_s στα $40\ \Omega\ sq^{-1}$. Συγκριτικά, τα δείγματα C-rGO και T-rGO της παρούσας εργασίας έδειξαν $R_s \sim 1.2\ k\Omega\ sq^{-1}$ και $\sim 20\ k\Omega\ sq^{-1}$, αντίστοιχα (Πίνακας 2). Λαμβάνοντας υπόψιν τα φασματοσκοπικά αποτελέσματα, η χαμηλή αντίσταση του δείγματος L-rGO σχετίζεται τόσο με το κλάσμα των sp^2 δεσμών όπως αυτό φαίνεται στο Πίνακα 2 των μετρήσεων του XPS όσο και με την τιμή του λόγου I^{2D}/I^G που προέκυψε από την ανάλυση του φάσματος Raman. Αυτό σημαίνει ότι η χρήση πηγών laser για την αναγωγή είναι η πιο αποτελεσματική για την ανάκτηση των π τροχιακών (π -conjugated) και οδηγεί σε χαμηλής ειδικής αντίστασης ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου. Όπως παρουσιάζεται στην τρέχουσα βιβλιογραφία^{[13],[18],[19]} η επιφανειακή αντίσταση των ανηγμένων δειγμάτων GO με χρήση laser κυμαίνεται σε πολύ υψηλότερες τιμές, $\sim 10^4\ \Omega\ sq^{-1}$. Είναι πολύ σημαντικό σε αυτό το σημείο να τονιστεί πως δεν έχει αναφερθεί μέχρι τώρα βιβλιογραφικά η απομάκρυνση του οξυγόνου με την ταυτόχρονη επούλωση των δομικών ατελειών σε συνθήκες

περιβάλλοντος χρησιμοποιώντας την ακτινοβολία laser, όπως έχει επιτευχθεί στην παρούσα εργασία.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα θετικά χαρακτηριστικά της προτεινόμενης μεθοδολογίας στην παρούσα μελέτη μπορούν έχουν συνοπτικά ως εξής. Σε σύγκριση με την χημική μεθοδολογία δεν γίνεται χρήση επικίνδυνων διαλυτών για την αναγωγή του GO καθιστώντας τη χρήση laser ως μια μεθοδολογία η οποία είναι φιλική προς το περιβάλλον. Επιπλέον, η αναγωγή με laser οδηγεί σε αρκετά μικρότερες τιμές της R_s σε σχέση με τις χημικές και θερμικές μεθοδολογίες. Συγκρινόμενη με άλλες τεχνικές που χρησιμοποιούν ακτινοβολία laser, η παρούσα μεθοδολογία εμφανίζει προοπτικές παραγωγής σε μεγάλη κλίμακα με μικρό κόστος. Ένα ακόμη στοιχείο στο οποίο υπερέχει η συγκεκριμένη μεθοδολογία είναι η χρήση χαμηλού κόστους βιομηχανικού τύπου laser σε συνθήκες περιβάλλοντος, σε αντίθεση με προηγούμενες μελέτες όπου υψηλού κόστους lasers (ps και fs) λειτουργούν κάτω από ειδικές συνθήκες ακτινοβολίας του υλικού (αδρανή ατμόσφαιρα ή υψηλό κενό). Η χρήση αρκετά μεγάλης έκτασης εστίασης της δέσμης (διάμετρος δέσμης laser 2.6 mm) συνεπάγεται ότι η διαδικασία αναγωγής του GO μπορεί να λάβει χώρα σε πολύ μικρότερο χρόνο για την ίδια επιφάνεια δείγματος σε σχέση με τις άλλες μεθοδολογίες που χρησιμοποιούν laser που η περιοχή εστίασης της δέσμης κυμαίνεται σε μερικά δεκάδες μm.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εργασία υλοποιείται στο πλαίσιο της Δράσης ΕΡΕΥΝΩ – ΔΗΜΙΟΥΡΓΩ - ΚΑΙΝΟΤΟΜΩ και συγχρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση και εθνικούς πόρους μέσω του Ε.Π. Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα & Καινοτομία (ΕΠΑνΕΚ) (κωδικός έργου:Τ1ΕΔΚ-03167).



MOHITO +



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Ταμείο
Περιφερειακής Ανάπτυξης

ΕΠΑνΕΚ 2014-2020
ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΑΝΤΑΓΩΝΙΣΤΙΚΟΤΗΤΑ
ΕΠΙΧΕΙΡΗΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ
ΚΑΙΝΟΤΟΜΙΑ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ανάπτυξη - εργασία - αλληλεγγύη

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] H.-J. Shin, K.K. Kim, et al., *Adv. Funct. Mater.* 19(12) (2009) 1987–1992.
- [2] S. Stankovich, D.A. Dikin, et al., *Carbon N. Y.* 45(7) (2007) 1558–1565.
- [3] X. Mei, X. Meng, et al., *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures* 68 (2015) 81–86.
- [4] M. Ghorbani, H. Abdizadeh, et al., *Procedia Mater. Sci.* 11 (2015) 326–330.
- [5] J. Kauppila, P. Kunnas, et al., *Electrochim. Acta* 89 (2013) 84–89.
- [6] S.Y. Toh, K.S. Loh, et al., *Chem. Eng. J.* 251 (2014) 422–434.
- [7] L.J. Cote, R. Cruz-Silva, et al., *J. Am. Chem. Soc.* 131(31) (2009) 11027–11032.
- [8] S. Gilje, S. Dubin, et al., *Adv. Mater.* 22(3) (2010) 419–423.
- [9] S. Pei & H.-M. Cheng, *Carbon N. Y.* 50(9) (2012) 3210–3228.
- [10] D. Chen, H. Feng, et al., *Chem. Rev.* 112(11) (2012) 6027–6053.
- [11] R. Kumar, R.K. Singh, et al., *Mater. Des.* 111 (2016) 291–300.
- [12] R. Kumar, R.K. Singh, et al., *RSC Adv.* 6(32) (2016) 26612–26620.
- [13] D.A. Sokolov, K.R. Shepperd, et al., *J. Phys. Chem. Lett.* 1(18) (2010) 2633–2636.
- [14] Y. Zhou, Q. Bao, et al., *Adv. Mater.* 22(1) (2010) 67–71.
- [15] Y. Zhang, L. Guo, et al., *Nano Today* 5(1) (2010) 15–20.
- [16] R. Trusovas, G. Račiukaitis, et al., *Adv. Opt. Mater.* 4(1) (2016) 37–65.
- [17] R. Kumar, R.K. Singh, et al., *Coord. Chem. Rev.* 342 (2017) 34–79.
- [18] D.A. Sokolov, C.M. Rouleau, et al., *Carbon N. Y.* 53 (2013) 81–89.
- [19] Y.C. Guan, Y.W. Fang, et al., *Sci. Rep.* 6(March) (2016) 28913.
- [20] A. Antonelou, L. Sygellou, et al., *Carbon N. Y.* 139 (2018) 492–499.