

# **Grafeenioksidin luminesenssiominaisuudet**

Pro gradu -tutkielma

Jyväskylän yliopisto

Kemian laitos

Fysikaalisen kemian osasto

14.6.2016

Anna Ruokonen

## TIIVISTELMÄ

Grafeeni on yksikerroksinen hiililevy, joka muodostuu toisiinsa  $sp^2$ -sidoksilla kiinnittyneistä hiilistä. Grafeenioksidi on grafeenin hapettunut muoto, jossa levyn pintaan on liittynyt funktionaalisia happiryhmiä. Grafeenioksidilla on havaittu laaja luminesenssi, joka riippuu sen hapetusasteesta, pH:sta, viritysaallonpituudesta ja konsentraatiosta. Luminesenssin on arveltu aiheutuvan mm. grafeenioksidin  $sp^2$ -alueista kvanttirajoituksen takia. Energia voi kvantittua näillä pienillä alueilla happialueiden muodostaessa potentiaalisinät niille. Luminesenssin on myös ehdotettu aiheutuvan rakennevirheistä aiheutuvista lokalisoiduista tiloista, funktionaalisten happiryhmien protonaatiosta ja deprotonaatiosta sekä eksimeerin muodostumisesta. Luminesenssin syntymekanismia ei edelleenkään ymmärretä täysin, ja aiheessa riittää vielä paljon tutkittavaa.

Kokeellisessa osassa grafeenioksidin luminesenssia tutkittiin luminesenssispektrometrillä ja Raman-laitteistolla. Kaupallisesta grafeenioksidista valmistettujen grafeenioksidiliuosten ja kiinteiden näytteiden luminesenssispektrejä mitattiin molemmilla laitteistolla. Kaksifotonihapetetun grafeenin luminesenssia tutkittiin Raman-laitteistolla. Grafeenioksidiliuosten havaittiin luminoivan laajalla alueella; myös kiinteissä näytteissä havaittiin luminesenssi Raman-laitteistolla mitattaessa. Kaksifotonihapettujen grafeeninäytteiden havaittiin ensimmäistä kertaa luminoivan. Luminesenssi on laaja ja sen keskikohta on noin 630 nm kohdalla.

## **ESIPUHE**

Työ on tehty Jyväskylän yliopistossa 2015–2016. Materiaalin etsinnässä on käytetty lähinnä SciFinder- ja Scopus-hakuohjelmia. Kuvaajat piirrettiin Origin Pro 2015 -ohjelmalla, ja 2D-kartat tehtiin RamanMapView 0.1 -ohjelmalla.

Kiitän Mika Petterssonia loistavasta ohjauksesta. Lisäksi haluan kiittää Juha Koivistoista, Satu Mustalahtea ja Pasi Myllyperkiötä avustuksesta mittauksissa sekä Jukka Aumasta kaksifotonihapettujen grafeeninäytteiden valmistamisesta.

# SISÄLLYSLUETTELO

<b>TIIVISTELMÄ</b> .....	<b>I</b>
<b>ESIPUHE</b> .....	<b>II</b>
<b>SISÄLLYSLUETTELO</b> .....	<b>III</b>
<b>KÄYTETYT LYHENTEET</b> .....	<b>2</b>
<b>KIRJALLINEN OSA</b> .....	<b>3</b>
<b>1 JOHDANTO</b> .....	<b>3</b>
<b>2 GRAFEENI</b> .....	<b>4</b>
2.1 GRAFEENIN JA GRAFEENIOKSIDIN HISTORIA .....	4
2.2 GRAFEENIN VALMISTUSMENETELMÄT.....	5
2.2.1 Nestemäinen lämpökuorinta.....	5
2.2.2 Kemiallinen kaasufaasipinnoitus.....	6
2.2.3 Synteesi SiC:llä .....	6
2.3 GRAFEENIN KARAKTERISOINTI.....	6
2.4 GRAFEENIN OMINAISUUDET JA SOVELLUSKOHTEET .....	7
<b>3 GRAFEENIOKSIDI</b> .....	<b>9</b>
3.1 GRAFEENIOKSIDIN VALMISTUSMENETELMÄT .....	9
3.1.1 Hummersin menetelmä.....	9
3.1.2 Brodien menetelmä.....	9
3.1.3 Grafittioksidin hajoaminen grafeenioksidiksi .....	10
3.1.4 Muut valmistusmenetelmät .....	10
3.2 GRAFEENIOKSIDIN KARAKTERISOINTI .....	11
3.3 GRAFEENIOKSIDIN OMINAISUUDET.....	16
<b>4 GRAFEENIOKSIDIN LUMINESENSSI</b> .....	<b>17</b>
4.1 LUMINESENSSIN OMINAISUUDET .....	21
4.1.1 Riippuvuus grafeenioksidin hapetusasteesta .....	21
4.1.2 Riippuvuus pH:sta .....	26
4.1.3 Riippuvuus viritysaallonpituudesta .....	31
4.1.4 Konsentraatiiriippuvuus .....	36
4.1.5 Lämpötilariippuvuus .....	39
4.1.6 Riippuvuus funktionaalisista ryhmistä.....	39
4.2 LUMINESENSSIN ELINAIKA .....	40
4.3 LUMINESENSSIN KVANTTISAANTO.....	45
4.4 USEAN FOTONIN LUMINESENSSI .....	46
4.5 LUMINESENSSIN SOVELLUSKOHTEET.....	47
<b>KOKEELLINEN OSA</b> .....	<b>48</b>
<b>5 TYÖN TARKOITUS</b> .....	<b>48</b>

<b>6</b>	<b>MENETELMÄT</b> .....	<b>48</b>
6.1	NÄYTTEIDEN VALMISTAMINEN.....	48
6.2	MITTAUKSET .....	51
6.2.1	<i>Grafeenioksidin absorptio- ja luminesenssimittaukset</i> .....	51
6.2.2	<i>Grafeenioksidin luminesenssimittaukset Raman-laitteistolla</i> .....	51
6.2.3	<i>Kaksifotonihapetetun grafeenin luminesenssimittaukset Raman-laitteistolla</i> .....	51
<b>7</b>	<b>TULOKSET</b> .....	<b>52</b>
7.1	GRAFEENIOKSIDIN ABSORPTIO- JA LUMINESENSSIMITTAUKSET.....	52
7.2	GRAFEENIOKSIDIN LUMINESENSSIMITTAUKSET RAMAN-LAITTEISTOLLA .....	55
7.3	KAKSIFOTONIHAPETETUN GRAFEENIN LUMINESENSSIMITTAUKSET RAMAN-LAITTEISTOLLA ....	58
7.3.1	<i>Alue 1</i> .....	58
7.3.2	<i>Alue 2</i> .....	63
<b>8</b>	<b>YHTEENVETO</b> .....	<b>77</b>
	<b>VIITTEET</b> .....	<b>80</b>

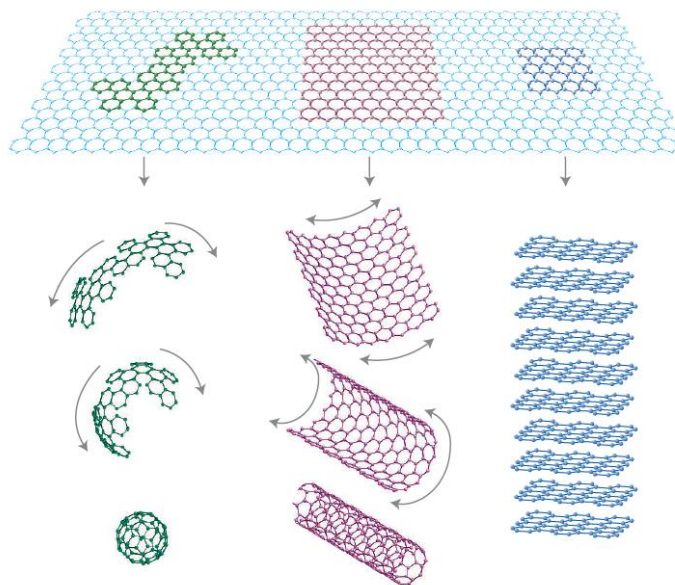
**KÄYTETYT LYHENTEET**

AFM	atomivoimamikroskopia (atomic force microscopy)
CARS	koherentti anti-Stokes-Raman-sironta (coherent anti-Stokes Raman scattering)
DFT	tiheysfunktionaaliteoria (density functional theory)
IR	infrapuna (infrared)
SEM	pyyhkäiselektronimikroskopia (scanning electron microscopy)
TEM	läpäiselektronimikroskopia (transmission electron microscopy)
XPS	röntgenfotoelektronispektroskopia (X-ray photoelectron spectroscopy)
XRD	röntgendiffraktio (X-ray diffraction)

## KIRJALLINEN OSA

### 1 JOHDANTO

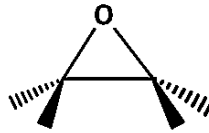
Grafeeni on hiilen kaksiuotteinen allotrooppinen rakenne.<sup>1</sup> Siinä hiiliatomit ovat sitoutuneet toisiinsa  $sp^2$ -sidoksilla ja muodostavat kuusikulmioista koostuvan verkoston. Grafeeni on yksi kerros grafiitista, jossa grafeenikerrokset ovat kiinnittyneet toisiinsa voimakkailla epäkovalenttisillä  $\pi$ -vuorovaikutuksilla.<sup>2</sup> Grafeenia voidaan myös ajatella avatuksi hiilinanoputkeksi tai fullereeniksi. Grafeenin, grafiitin, hiilinanoputken ja fullereenin rakenteet on esitetty kuvassa 1. Grafeenilla on useita samanlaisia kemiallisia ominaisuuksia kuin hiilinanoputkilla ja fullereeneilla, koska niillä kaikilla on konjugoitu  $\pi$ -systeemi. Grafeenin voidaan ajatella olevan samaan aikaan kiinteä aine ja makromolekyyli, jonka molekyylimassa on yli  $10^6$ – $10^7$  g mol<sup>-1</sup>. Vain yksikerroksinen hiililevy on oikeasti grafeenia, mutta myös useampikerroksista grafeenia voidaan joskus kutsua muutamakerroksiseksi grafeeniksi.<sup>3</sup> Jos kerroksia on yli kymmenen, materiaalia voidaan kutsua monikerroksiseksi grafeeniksi tai grafiitiksi.



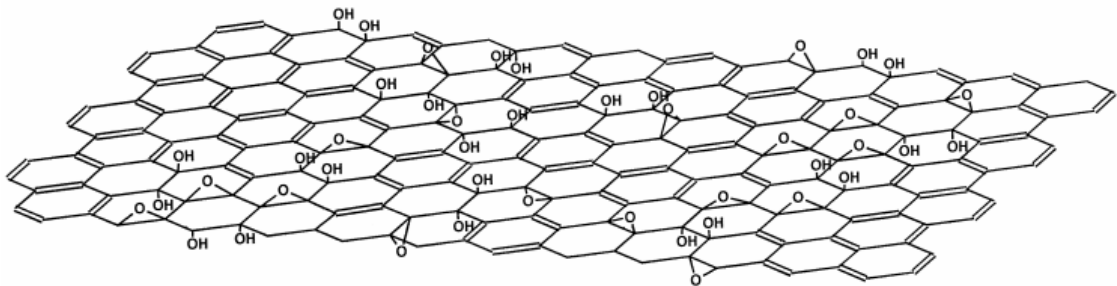
Kuva 1. Grafeenin, fullereenin, hiilinanoputken ja grafiitin rakenteet. Grafeeni kietoutuu fullereeniksi, rullautuu hiilinanoputkeksi ja kasautuu grafiitiksi. Grafeeni on esitetty kuvassa vaaleansinisenä, fullereeni vihreänä, hiilinanoputki violettina ja grafiitti sinisenä.<sup>1</sup>

Grafeenioksidi on grafeenin hapettunut muoto, jossa grafeenin pintaan on liittynyt erilaisia happea sisältäviä funktionaalisia ryhmiä, kuten epoksi- (kuva 2), hydroksyyli- (-OH) ja karboksyyli-ryhmiä (-COOH).<sup>4</sup> Grafeenioksidin koostumus vaihtelee riippuen valmistusmenetelmästä ja lähtömateriaalista. Tyypillisesti noin 45 % grafeenioksidin

massasta on hiiltä.<sup>2</sup> Sille on ehdotettu useita eri rakennemalleja, mutta sen tarkkaa rakennetta on vaikea määrittää. Tunnetuin grafeenioksidille ehdotettu rakenne on esitetty kuvassa 3. Grafeenioksidi liukenee hyvin veteen ja joihinkin orgaanisiin liuottimiin.<sup>5</sup>



Kuva 2. Epoksiryhmä.



Kuva 3. Grafeenioksidin rakenne.<sup>6</sup>

## 2 GRAFEENI

### 2.1 Grafeenin ja grafeenioksidin historia

Grafiittioksidia ja grafiitin interkalaatioyhdisteitä tutkittiin jo 1840-luvulla.<sup>7</sup> Grafiitin interkalaatioyhdisteet ovat yhdisteitä, joissa grafiitin grafeenilevyjen väliin on lisätty pieniä molekyyliä, kuten happoja tai alkalimetalleja. Vuonna 1859 Brodie<sup>8</sup> valmisti grafiittioksidia yrittäessään selvittää grafiitin molekyyliä. Brodien valmistusmenetelmästä on kerrottu lisää luvussa 3.1.2. Grafiittioksidin rakenne määritettiin 1924 röntgenkristallografiamittauksilla.<sup>4, 9</sup> Vuonna 1947 ennustettiin, että grafeenilla voisi olla erityinen sähköjohtokyky, jos se saataisiin eristettyä yksittäiseksi kerrokseksi.<sup>7, 10</sup> Hummers ja Offeman<sup>11</sup> kehittivät vuonna 1958 grafiittioksidille valmistusmenetelmän, joka on edelleen yleisesti käytössä. Menetelmä on kuvattu luvussa 3.1.1.

Grafeenin kaltaista materiaalia, yksikerroksista pelkistettyä grafeenioksidia, onnistuttiin johtamaan grafiittioksidista 1962.<sup>7, 12</sup> Pelkistetyn grafeenioksidin havaittiin sisältävän pieniä määriä vetyä ja happea. Grafeenin tutkimus kasvoi hitaasti 1900-luvun loppupuolella.<sup>13</sup> Ohuissa grafiittikerroksissa tai grafeenikerroksissa toivottiin havaittavan



ennustettuja elektronisia ominaisuuksia. Kun interkalaatioyhdisteiden grafeenilevyjen välistä poistettiin suuria molekyyliä, grafeenilevyt kuitenkin kiertyivät ja pinoutuivat. Teoreettisten laskujen ja kokeellisten havaintojen perusteella kaksiulotteisen materiaalin olemassaoloa ilman kolmiulotteista alustaa pidettiin mahdottomana. Grafeenia yritettiin valmistaa useilla eri menetelmillä, mutta vasta 2004 Geim ja Novoselov onnistuivat ensimmäisen kerran valmistamaan sitä.<sup>14</sup> He saivat vuonna 2010 työstään fysiikan Nobelin palkinnon.<sup>15, 16</sup>

## **2.2 Grafeenin valmistusmenetelmät**

Grafeenia voidaan valmistaa useilla eri menetelmillä, mutta korkealaatuisen yksikerroksisen grafeenin valmistaminen, etenkin suuressa mittakaavassa, on haastavaa.<sup>3</sup> Geim ja Novoselov valmistivat sitä kuorimalla grafiittia teipin avulla.<sup>14</sup> Tällä menetelmällä voidaan valmistaa vain pieniä grafeenilevyjä, joita voidaan käyttää tutkimuksessa mutta ei käytännön sovelluksissa. Useisiin teknologisiin sovelluksiin tarvitaan rakenteellisesti korkealaatuista grafeenia suuressa mittakaavassa. Rakenteeltaan epätäydellistä grafeenia voi nykyään jo ostaa tonnin mittakaavassa.<sup>17</sup>

### **2.2.1 Nestemäinen lämpökuorinta**

Nestemäisessä lämpökuorinnassa grafiitti laitetaan nesteeseen, jonka pintajännite nostaa grafiittikiteiden kokonaispinta-alaa.<sup>17, 18</sup> Grafiitti hajotetaan nesteessä erillisiksi hiutaleiksi sonikaation avulla. Seokseen saadaan muodostumaan merkittävä osa yksikerroksisia hiutaleita pitkän käsittelyajan ja sentrifugoinnin avulla. Grafeenia voidaan valmistaa grafiitista myös ensin hapettamalla ja sitten pelkistämällä se. Tässä menetelmässä grafiitti hapetetaan, kuoritaan ultrasonikaation avulla ja sentrifugoidaan.<sup>7, 17</sup> Sentrifugoinnin jälkeen se voidaan saostaa ohutkalvona lähes mille tahansa pinnalle ja pelkistää grafeeniksi. Nestemäisellä lämpökuorinnalla tuotettu grafeeni saattaa sisältää rakennevirheitä. Grafeenia voidaan valmistaa myös hiilinanoputkista avaamalla niiden yksi seinä.<sup>17, 19</sup> Menetelmä on kalliimpi kuin kemiallinen grafiitin kuorinta, mutta sillä voidaan valmistaa parempilaatuista grafeenia.

### 2.2.2 Kemiallinen kaasufaasipinnoitus

Kemiallisessa kaasufaasipinnoituksessa (chemical vapour deposition, CVD) grafeenipinta muodostetaan jonkin metallin, esimerkiksi koboltin (Co), nikkelin (Ni) tai kuparin (Cu), pinnalle.<sup>13</sup> Co- ja Ni-metallipinnoilla kasvatettaessa hiili voi esimerkiksi diffusoitua metalliin kasvatuslämpötilassa ja saostua metallin pinnalle jäädytyksen aikana.<sup>20</sup> Grafeenikerrosten määrää ja rakennetta voidaan kontrolloida jäädyttämisenopeuden, hiilipitoisen kaasun konsentraation ja metallipinnan paksuuden avulla. Grafeenia voidaan kasvattaa myös kuparipinnalla, jolloin kasvu tapahtuu lähinnä metallipinnalla.<sup>21</sup> Kemiallisella kaasufaasipinnoituksella voidaan valmistaa suuria määriä yksi- tai muutamakerroksisia, suhteellisen korkealaatuisia grafeenikalvoja.<sup>13</sup> Grafeeni pitää yleensä siirtää metallipinnalta jollekin toiselle pinnalle tutkimuksia ja muuta käyttöä varten.<sup>17</sup> Menetelmä on melko kallis, koska se kuluttaa paljon energiaa ja koska metallipinta pitää poistaa grafeenin alta. Joitakin sovelluksia voidaan toteuttaa myös suoraan grafeenin yhä ollessa metallipinnalla.

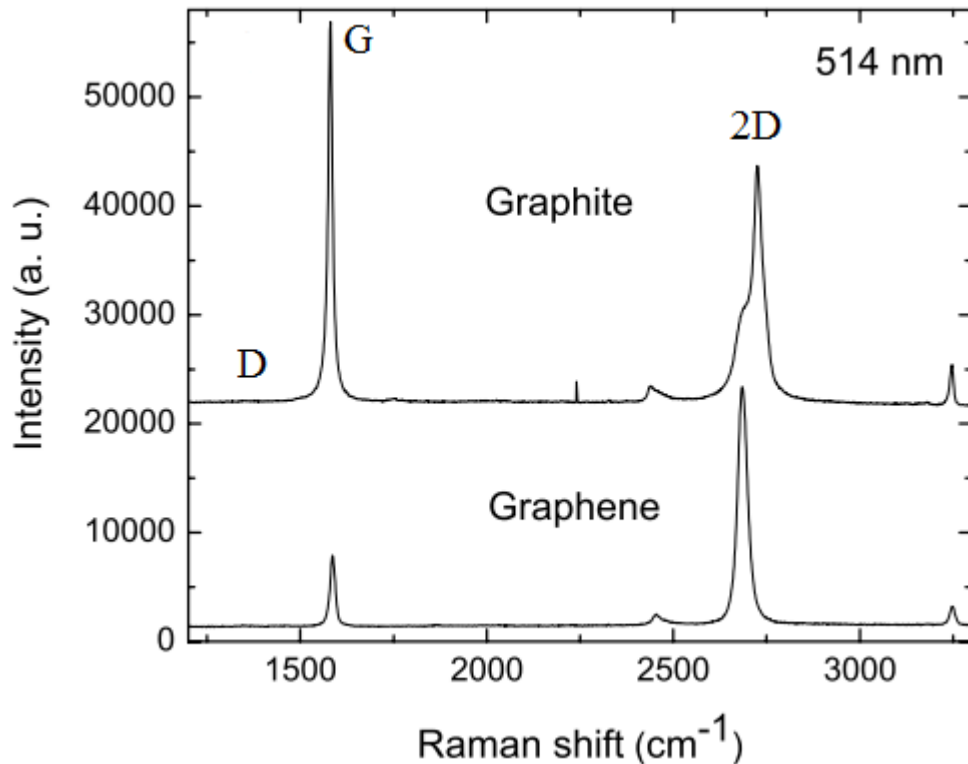
### 2.2.3 Synteesi SiC:llä

Piikarbidia (SiC) käytetään usein korkean tehon elektroniikassa.<sup>17</sup> Walter de Heer on tutkinut grafeenin kasvatusta piikarbidin pinnalla ja menetelmällä tuotetun grafeenin käyttöä elektroniikassa.<sup>22, 23</sup> Menetelmässä korkeassa lämpötilassa ja paineessa SiC:n ylimmät kerrokset hajoavat ja piiatomit sublimoituvat.<sup>13</sup> Jäljelle jääneet hiiliatomit järjestäytyvät uudelleen, jolloin muodostuu grafeenilevyjä. Muodostuneiden grafeenilevyjen määrä riippuu kuumennusajasta ja lämpötilasta; kerrosten määrää voi kuitenkin olla vaikea kontrolloida. Grafeenilevyjä voidaan kasvattaa piikarbidin pii- tai hiilipinnalla. Piipinnalla kasvu on hidasta ja loppuu nopeasti, kun taas hiilipinnalla saadaan muodostettua nopeasti paksuja grafeenikerroksia.<sup>22</sup> SiC:n päällä kasvatettua grafeenia voidaan käyttää suoraan sovelluksiin siirtämättä sitä toiselle alustalle.<sup>13</sup> Tällä menetelmällä voidaan valmistaa korkealaatuista grafeenia, mutta SiC on kuitenkin suhteellisen kallista ja menetelmä vaatii korkeaa lämpötilaa.<sup>17</sup>

## 2.3 Grafeenin karakterisointi

Grafeenin karakterisoinnissa voidaan hyödyntää mm. erilaisia mikroskooppitekniikoita, Raman-, IR, NMR- ja UV-Vis-spektroskopiaa.<sup>3</sup> Mikroskooppitekniikoilla voidaan tutkia grafeenin topografiaa ja näytteen paksuutta. Grafeenin ja grafeenioksidin

karakterisointiin käytetyistä menetelmistä on kerrottu enemmän luvussa 3.2. Grafeenin ja grafiitin Raman-spektrit on esitetty kuvassa 4. Raman-spektrissä on kaksi merkittävää siirtymää: G-siirtymä  $1580\text{ cm}^{-1}$  kohdalla ja 2D-siirtymä  $2700\text{ cm}^{-1}$  kohdalla.<sup>24</sup> Vain viallisessa grafeenissa näkyvää D-siirtymää  $1350\text{ cm}^{-1}$  kohdalla voidaan käyttää grafeenin laadun ja funktionalisuuden selvittämiseen. Raman-spektroskopian avulla voidaan myös selvittää näytteen grafeenikerrosten määrä.



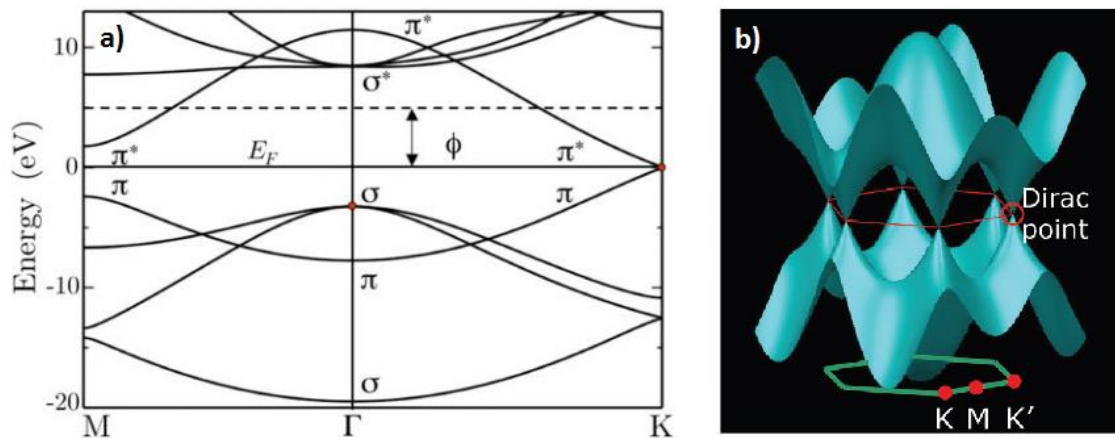
Kuva 4. Grafiitin ja grafeenin Raman-spektrit 541 nm aallonpituudella.<sup>24</sup>

#### 2.4 Grafeenin ominaisuudet ja sovelluskohteet

Grafeenilla on paljon monissa sovelluksissa hyödyllisiä ja ainutlaatuisia ominaisuuksia. Grafeenin ominaisuuksiin kuuluvat esimerkiksi mekaaninen lujuus, elastisuus ja erittäin korkea lämmön- ja sähkönjohtavuus.<sup>17</sup> Grafeenilla on samanlainen konjugoitu  $\pi$ -systeemi kuin hiilinanoputkilla ja fullereeneilla, joten se voidaan funktionalisoida samaan tapaan kuin ne.<sup>2</sup> Grafeenilla on kuitenkin rakenteensa ansiosta myös paljon ainutlaatuisia ominaisuuksia, esimerkiksi funktionaaliset ryhmät voivat kiinnittyä levyn molemmille puolille, kun se on vapaana liuoksessa. Grafeenin useat ainutlaatuiset ominaisuudet mahdollistavat sen käytön täysin uudenlaisten sovellusten valmistamisessa tai toisen materiaalin korvaamisen sillä jo olemassa olevissa sovelluksissa.

Grafeenin vyö rakenne on esitetty kuvassa 5. Sitovat  $\pi$ -tilat muodostavat valenssivyön ja johtavuusvyö muodostuu hajottavista  $\pi^*$ -tiloista.<sup>25</sup> Valenssi- ja johtavuusvyöt koskettavat toisiaan Fermi-tasolla Brillouin-vyöhykkeellä kuudessa pisteessä, joita kutsutaan Dirac-pisteiksi. Grafeenin elektronien liikettä voidaan kuvata massattomina hiukkasina Diracin yhtälöllä. Koska valenssi- ja johtovyö leikkaavat toisensa eikä niiden välillä ole energia-aukkoa, grafeenia pidetään nolla-aukon puolijohteena. Vyöaukon puuttuminen estää myös grafeenin luminesenssin.<sup>26</sup>

Grafeenia voidaan hyödyntää mm. elektroniikan, foniikan ja optoelektroniikan sovelluksissa.<sup>27</sup> Elektronisiin sovelluksiin grafeeni soveltuu sähkönjohtavuutensa ansiosta, mutta vyöaukon puuttuminen estää grafeenin käytön suoraan puolijohteena. Grafeenia voitaisiin hyödyntää esimerkiksi transistoreissa. Grafeeni voisi toimia myös mm. kosketusnäytöissä, e-papereissa ja orgaanisissa valoa emittoivissa diodeissa (organic light-emitting diodes, OLED).<sup>17</sup> Näissä laitteissa voitaisiin käyttää hyväksi grafeenin sähkönjohtokykyä ja läpinäkyvyyttä. Tällä hetkellä näissä laitteissa käytetään indiumtinaoksidia (ITO), mutta grafeenilla on monia sitä parempia ominaisuuksia. Grafeeni on myös joustavaa, joten siitä voitaisiin valmistaa taipuvia laitteita.



Kuva 5. a) Grafeenin vyö rakenne. Sitovien  $\sigma$ -vöiden ja hajottavien  $\sigma^*$ -vöiden välillä on suuri vyöaukko. Sitovat  $\pi$ -vyöt ja hajottavat  $\pi^*$ -vyöt leikkaavat toisensa K-pisteissä.  $E_F$  on Fermi-energia ja  $\Phi$  on työfunktio. Katkoviiva on vakuumitaso, jonka yläpuolella tilat ovat jatkumossa ja niitä on vaikea kuvata.<sup>25</sup> b) Grafeenin Brillouin-vyöhyke. M, K, K' ja  $\Gamma$  ovat symmetriapistettä, joista M-pisteet ovat grafeenin kuusikulmion eli Brillouin-vyöhykkeen sivujen keskipisteitä, K- ja K'-pisteet ovat kuusikulmion kulmapisteitä ja  $\Gamma$ -piste on sen keskipiste.<sup>27</sup>

### 3 GRAFEENIOKSIDI

#### 3.1 Grafeenioksidin valmistusmenetelmät

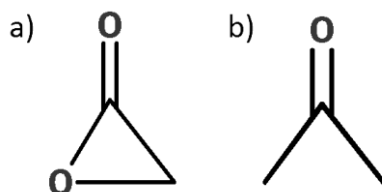
Grafeenioksidia valmistetaan yleensä grafiitista ensin hapettamalla se grafiittioksidiksi ja sen jälkeen jakamalla grafiittioksidi levyiksi.<sup>28</sup> Grafiittioksidin valmistusmenetelmät on kehitetty kauan sitten, ja ne ovat pysyneet vuosia lähes samanlaisina.<sup>29</sup> Lähtöaineena käytetään yleensä puhdistettua luonnon grafiittia, jonka  $\pi$ -rakenteessa on paljon rakennevirheitä, joista hapettuminen voi alkaa.

##### 3.1.1 Hummersin menetelmä

Grafiittioksidin valmistamiseen yleisesti käytetty menetelmä on Hummersin menetelmä, jossa grafiitti reagoi kaliumpermanganaatin ( $\text{KMnO}_4$ ), natriumnitraatin ( $\text{NaNO}_3$ ) ja väkevän rikkihapon ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) seoksen kanssa.<sup>11</sup> Kaliumpermanganaatti ja rikkihappo reagoivat keskenään ja muodostavat dimangaaniheptoksidia ( $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ), joka toimii hapettimena reaktiossa.<sup>29</sup> Kaliumpermanganaatti on vahva hapetin, joka voi myös suoraan hapettaa grafiitin. Grafiitin hapetusmekanismia ei täysin ymmärretä.<sup>2</sup> Grafiittioksidin muodostumisen aikana rikkihappo menee grafiitin grafeenikerrosten väliin ja muodostuu interkalaatioyhdiste. Interkalaation takia grafeenilevyjen välinen etäisyys kasvaa ja grafiitti aktivoituu. Happo hapettaa grafeenilevyt ja grafiittioksidi muodostuu. Hapetusprosessin aikana grafeenilevyyn voi syntyä aukkoja, jolloin vapautuu hiilidioksidia ( $\text{CO}_2$ ). Hummersin menetelmästä on kehitetty myös useita muunnoksia. Esimerkiksi Hirata *et al.*<sup>30</sup> ovat kehittäneet menetelmän, jossa hapetusaikaa ja valmiin nesteen puhdistusprosessia on pidennetty.

##### 3.1.2 Brodien menetelmä

Brodie<sup>8</sup> valmisti grafiittioksidia lisäämällä kaliumklooraattia ( $\text{KClO}_3$ ) grafiitin ja typpihapon ( $\text{HNO}_3$ ) seokseen. Myöhemmin Staudenmaier<sup>31</sup> muokkasi Brodien menetelmää lisäämällä väkevää rikkihappoa seoksen happamuuden lisäämiseksi ja laittamalla klooraatin seokseen useassa erässä, eikä yhtenä eränä niin kuin Brodie oli tehnyt.<sup>29</sup> Reaktioissa typpihappo toimii hapettimena ja muodostuu happea sisältäviä yhdisteitä, kuten karboksyyliiryhmiä, laktoneita ja ketoneita (kuva 6).<sup>29</sup> Näissä reaktioissa muodostuu klooridioksidia ( $\text{ClO}_2$ ), joka on myrkyllistä ja voi aiheuttaa räjähdysvaaran.<sup>32</sup>



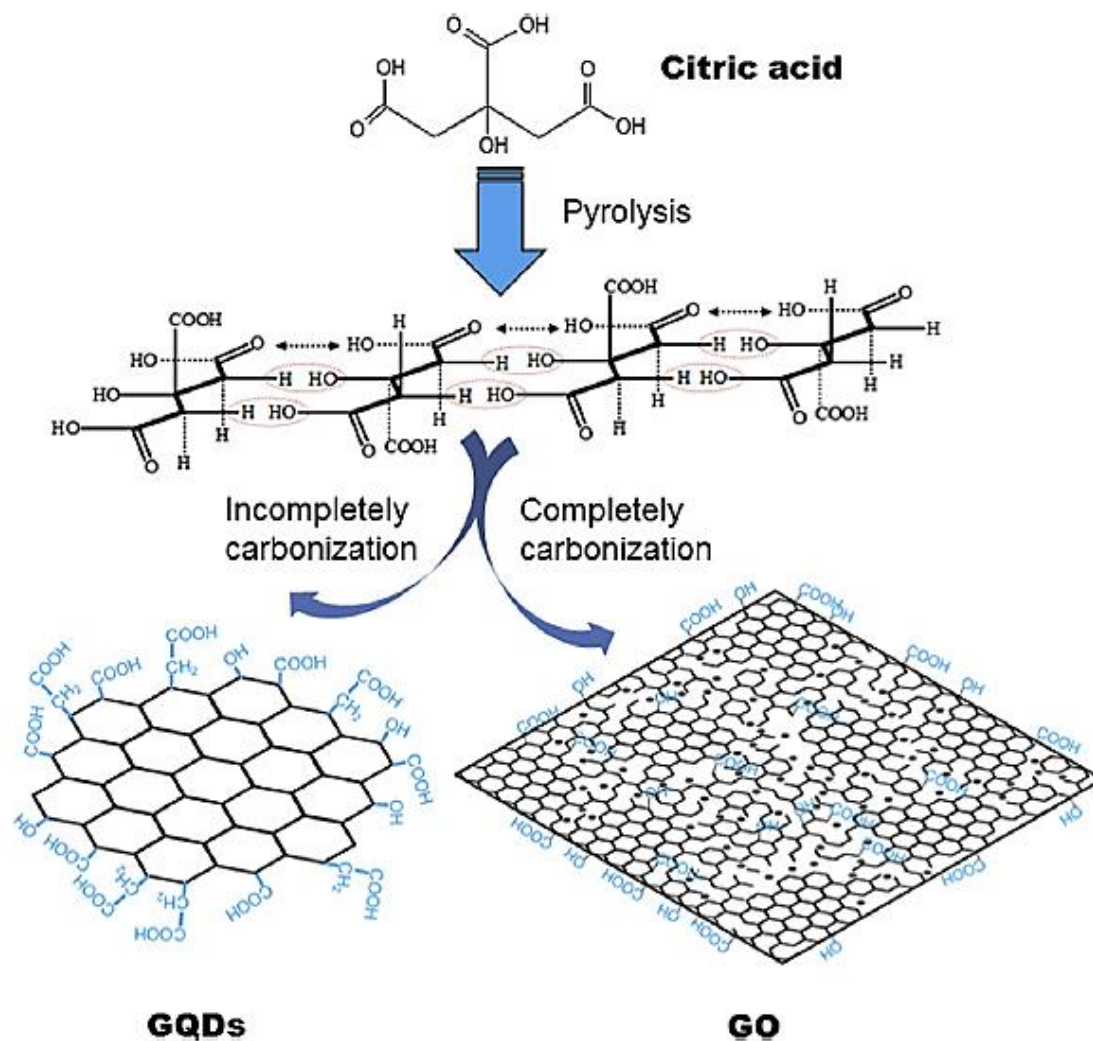
Kuva 6. a) Laktoni eli syklinen esteri. Kuvassa on  $\alpha$ -asetolaktoni. b) Ketoniryhmä.

### 3.1.3 Grafiittioksidin hajoaminen grafeenioksidiksi

Grafiittioksidi on hydrofiilistä ja jakautuu levyiksi vedessä, jolloin muodostuu grafeenioksidia.<sup>33</sup> Tätä prosessia voidaan edistää esimerkiksi ultraäänisonikaatiolla tai mekaanisesti ravistamalla.<sup>28, 34</sup> Grafeenioksidi voidaan saada kiinteään muotoon useilla tekniikoilla, kuten spin-pinnoituksella (spin coating)<sup>35-37</sup> ja Langmuir-Blodgett-tekniikalla.<sup>38, 39</sup> Spin-pinnoituksessa grafeenioksidi lisätään liuoksena päällystettävän alustan päälle ja alustaa pyöritetään, jolloin liuos levittyy sen päälle.<sup>40</sup> Langmuir-Blodgett-tekniikassa grafeenioksidi laitetaan metanoliin ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) ja seos lisätään veden pinnalle.<sup>38</sup> Päällystettävä pinta upotetaan nesteeseen, ja nesteen pinnalla olevat grafeenioksidihitaleet tarttuvat päällystettävään pintaan.

### 3.1.4 Muut valmistusmenetelmät

Grafeenioksidin valmistukseen on kehitetty myös muita harvemmin käytettyjä menetelmiä. Dong *et al.*<sup>41</sup> ovat valmistaneet grafeenioksidia ja grafeenikvanttipisteitä sitruunahapon eli 2-hydroksi-1,2,3-propaani-trikarboksyylihapon (kuva 7) pyrolyysillä. Grafeenikvanttipisteet ovat pieniä hiilialueita, joita ympäröivät funktionaaliset happiryhmät. Sitruunahapon kuumennus muuttaa sen ensin nesteeksi ja sitten kvanttipisteiksi, mikä havaitaan värin muuttumisena. Jos kuumennusta jatketaan, neste muuttuu takaisin kiinteäksi, mikä viittaa grafeenioksidin muodostumiseen. Grafeenioksidin liuottamiseen ja neutralointiin voidaan käyttää natriumhydroksidiliuosta ( $\text{NaOH}$ ). Pyrolyysiprosessi on esitetty kuvassa 7. Qian *et al.*<sup>42</sup> ovat valmistaneet erikokoisia grafeenioksidihitukkaita hapettamalla ja avaamalla moniseinäisiä hiilinanoputkia. Hiilinanoputket on hapetettu käsittelemällä niitä rikkihapon ja typpihapon seoksella sonikaation avulla 6 tai 12 tuntia ja annettu sen jälkeen seistä 6, 24, 60 tai 96 tuntia, jolloin saadaan hapetusasteeltaan erilaisia grafeenioksidihitukkaita.

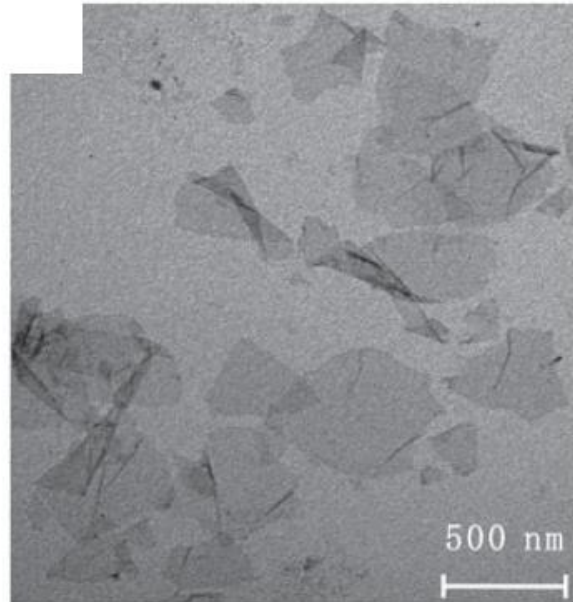


Kuva 7. Grafeenikvanttipisteiden (GQD) ja grafeenioksidin (GO) synteesi sitruunahapon toimiessa lähtöaineena. Sitruunahapon rakenne on ylimpänä kuvassa. Grafeenioksidiin merkatut mustat pisteet ovat happiatomeja.<sup>41</sup>

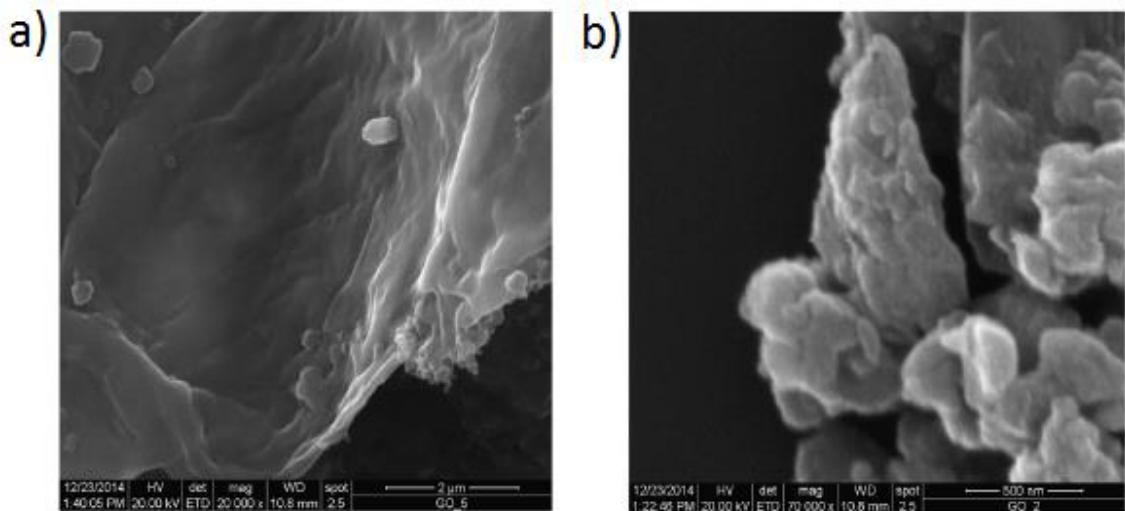
### 3.2 Grafeenioksidin karakterisointi

Grafeenioksidin rakennetta on tutkittu useilla kokeellisilla menetelmillä. Elektronimikroskopian menetelmillä voidaan määrittää näytteen koko ja muoto.<sup>40</sup> Lämpäiselektronimikroskopiassa (transmission electron microscopy, TEM) elektronisäde ohjataan näytteeseen, jolloin osa elektroneista läpäisee näytteen sen paksuudesta riippuen ja läpäisseistä elektroneista saadaan näytteen kaksikulotteinen projektiio. Pyyhkäiselektronimikroskopiassa (scanning electron microscopy, SEM) näytteestä takaisin sironneet elektronit havaitaan alkuperäisen elektronisäteen paikan funktiona. Kuvassa 8 on esitetty grafeenioksidin TEM-kuva ja kuvassa 9 sen SEM-kuvia. TEM-kuvien perusteella grafeenioksidihituleiden koon on havaittu vaihtelevan ainakin 40 nm:stä useisiin mikrometreihin.<sup>43, 44</sup> SEM-kuvista on havaittu 100 nm–10 µm kokoisia

grafeenioksidihiukkasia.<sup>39,45</sup> Hiukkasten paksuudeksi on usein havaittu 1 nm, joka vastaa yksikerroksista grafeenioksidia. Levyjen on myös havaittu kiertyvän ja pienien grafeenioksidihiukkasten kerrostuvan.<sup>42,44</sup>



Kuva 8. Muunnellulla Hummersin menetelmällä valmistetun grafeenioksidin TEM-kuva.<sup>46</sup>

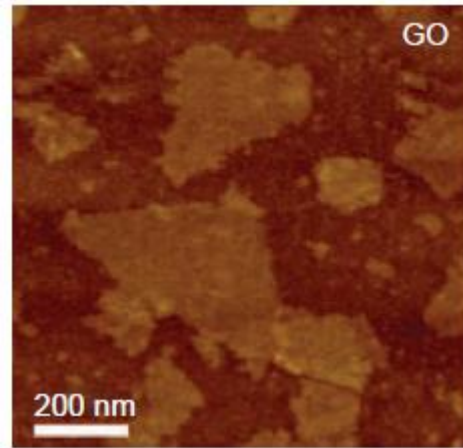


Kuva 9. Muunnellulla Hummersin menetelmällä valmistetun grafeenioksidin SEM-kuva. Mittatikun pituus on a) 2 μm ja b) 500 nm.<sup>44</sup>

Atomivoimamikroskopia (atomic force microscopy, AFM) perustuu mittakärjen ja näytteen pinnan atomien väliseen voimaan.<sup>40</sup> Mittakärki asetetaan lähelle näytteen pintaa, ja sitä liikutellaan näytetason päällä x-y-suunnassa. Se havaitsee pinnan atomien puoleensavetävän tai hylkivän voiman ja liikkuu voiman vaikutuksesta ylös ja alas z-suunnassa. Laserin ja valodetektorin avulla voidaan selvittää kärjen poikkeama.

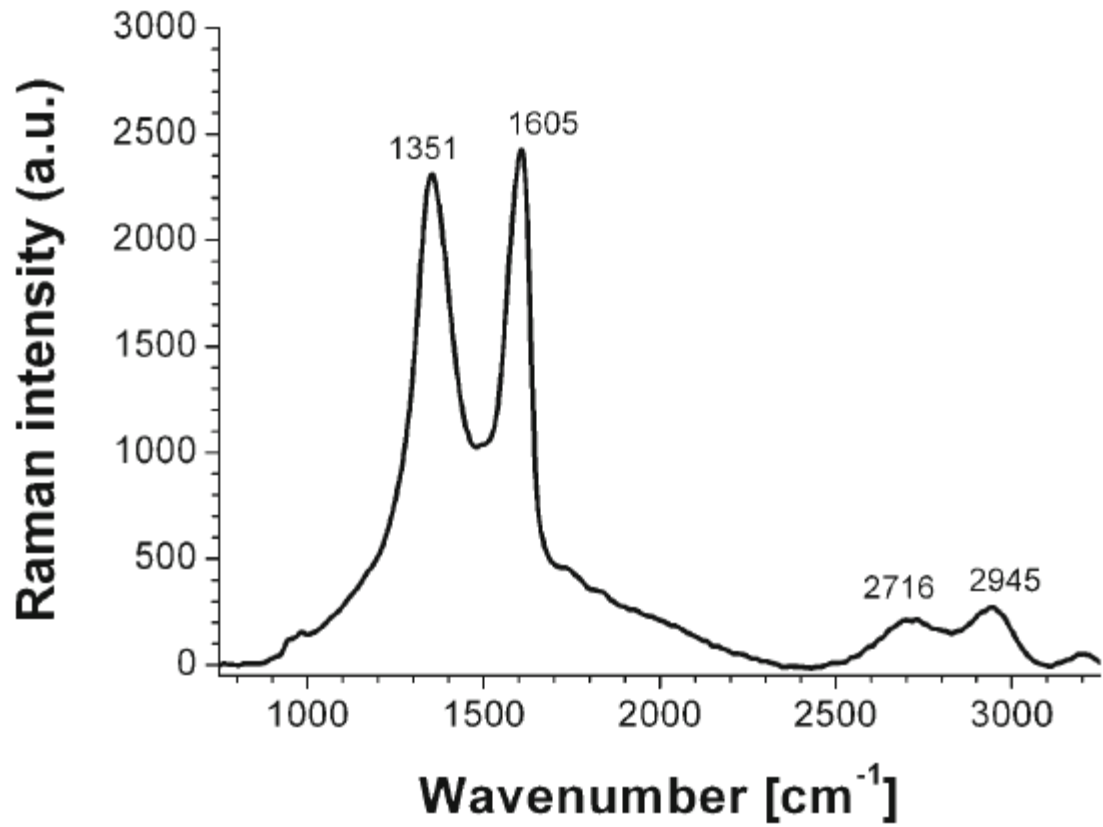


Poikkeamien perusteella muodostetaan topografinen kartta. Grafeenioksidinäytteen AFM-kuva on esitetty kuvassa 10. AFM:lla on havaittu erikokoisia grafeenioksidihiutaleita 10 nm:stä 10  $\mu\text{m}$ :iin.<sup>39, 47</sup>

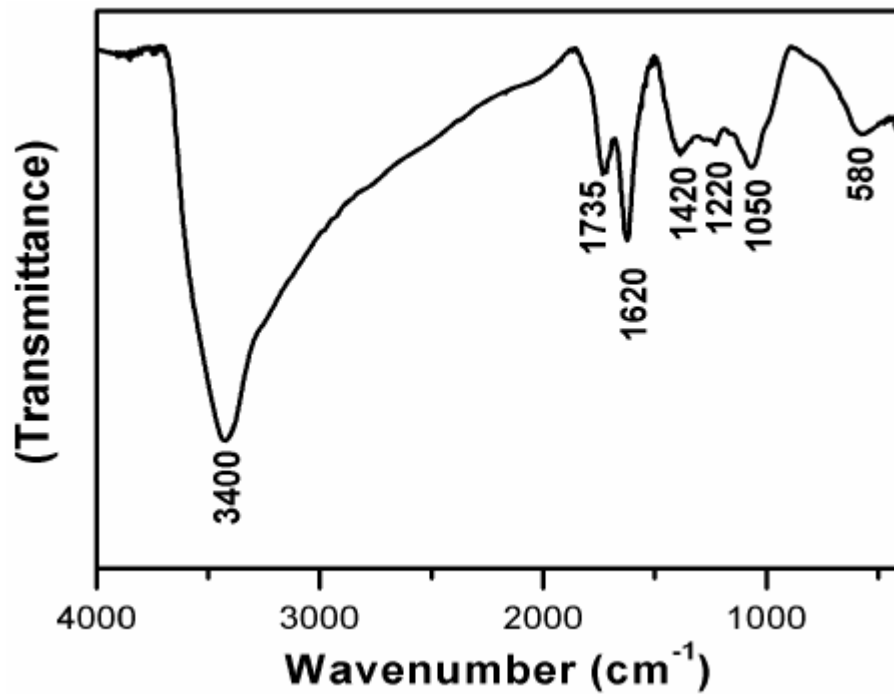


Kuva 10. Muunnellulla Hummersin menetelmällä valmistetun grafeenioksidin AFM-kuva.<sup>47</sup>

Grafeenioksidin Raman-spektri on esitetty kuvassa 11. Grafeenioksidilla on selvä D-piikki, jota grafeenilla ei ole. Grafeenioksidilla havaitaan G-piikki  $1605\text{ cm}^{-1}$  kohdalla, D-piikki  $1351\text{ cm}^{-1}$  kohdalla ja kaksi pienempää piikkiä  $2700\text{--}2950\text{ cm}^{-1}$  kohdalla eli D-piikin ylivärähdys, 2D-piikki.<sup>45</sup> Grafeenioksidin IR- eli infrapunaspektri (infrared spectrum, IR spectrum) on esitetty kuvassa 12. IR-spektroskopiolla voidaan tutkia grafeenioksidin funktionaalisia ryhmiä.<sup>46</sup> O-H-ryhmän värähtely havaitaan  $3400\text{ cm}^{-1}$ :n kohdalla laajana ja pitkänä piikkinä. Karbonyyliryhmän (C=O) piikki havaitaan  $1735\text{ cm}^{-1}$ :n kohdalla, O-H-ryhmän taivutus  $1420\text{ cm}^{-1}$ :n kohdalla, C-OH-sidoksen venymä  $1220\text{ cm}^{-1}$ :n kohdalla ja C-O-sidoksen venymä  $1050\text{ cm}^{-1}$ :n kohdalla. Piikki  $1620\text{ cm}^{-1}$ :n kohdalla aiheutuu adsorboidusta vedestä ja grafeenioksidin hiilialueista.

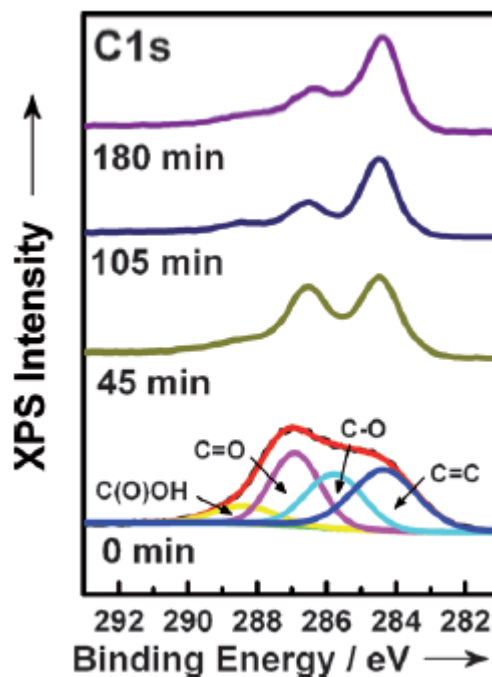


Kuva 11. Grafeenioksidin Raman-spektri 532 nm aallonpituudella.<sup>45</sup>



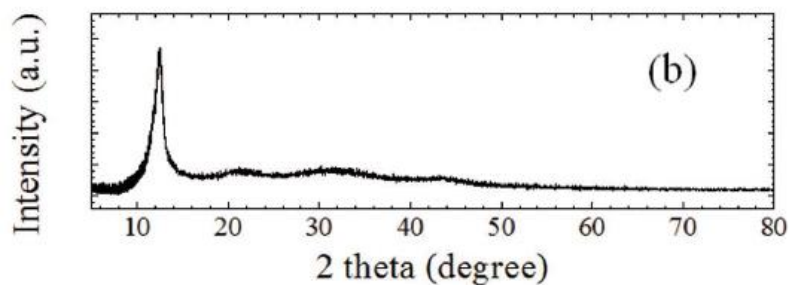
Kuva 12. Grafeenioksidin IR-spektri.<sup>46</sup>

Röntgenfotoelektronispektroskopiassa (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) atomi absorboi fotonin ja emittoi fotoelektronin, jonka liike-energian perusteella lasketaan sen sidosenergia.<sup>40</sup> Sidosenergia riippuu atomin ympäristöstä. C1s-XPS on hiilen XPS, jossa fotoelektroni on lähtenyt hiilen 1s-orbitaalilta. XPS:lla voidaan myös tutkia grafeenioksidin rakennetta ja sen hapetusastetta.<sup>48</sup> Grafeenioksidin C1s-XPS on esitetty kuvassa 13. Se koostuu aromaattisten renkaiden C=C-sidoksen piikistä 284,6 eV:n kohdalla, C-O-sidoksen piikistä 286,1 eV:n kohdalla, C=O-sidoksen piikistä 287,5 eV:n kohdalla ja C(=O)-OH-sidoksen piikistä 289,2 eV:n kohdalla. Kun grafeenioksidia pelkistetään ksenonlampulla, happea sisältävien funktionaalisten ryhmien piikkien intensiteetti vähenee. Samalla C=C-sidoksen piikin intensiteetti kasvaa.



Kuva 13. Grafeenioksidin C1s-XPS ja spektrin muuttuminen hapetusasteen muuttuessa. Spektreihin merkityt ajat ovat fototermaaliseen pelkistykseen käytettyjä aikoja. C(=O)-OH-piikki on merkitty keltaisella, C=O-piikki violetilla, C-O-piikki syaanilla ja C=C-piikki sinisellä.<sup>48</sup>

Röntgendiffraktiossa (X-ray diffraction, XRD) röntgensäde ohjataan näytteeseen, ja se siroaa näytteestä.<sup>40</sup> Siironeet säteet havaitaan detektorilla. Jos ne ovat samassa vaiheessa, syntyy konstruktivinen interferenssi. Grafeenioksidin XRD-spektrissä havaitaan 12,4°:een kohdalla piikki, jonka puoliarvoleveys on 1,3° (kuva 14).<sup>49</sup> Grafeenilevyjen välinen etäisyys on 0,71 nm.



Kuva 14. Grafeenioksidin XRD-spektri.<sup>49</sup>

Tiheysfunktionaaliteorian (density functional theory, DFT) avulla voidaan myös tarkastella grafeenioksidin rakennetta laskennallisilla keinoin. Teoria perustuu kvanttimekaniikkaan. Eda *et al.*<sup>50</sup> ovat tutkineet DFT:n avulla energia-aukon suuruutta  $sp^2$ -alueissa. Tuloksista on kerrottu lisää luvussa 4.1.1. Myös Shang *et al.*<sup>49</sup> ovat käyttäneet DFT-laskuja tutkimuksessaan mallintamalla grafeenioksidin rakennetta. Kozawa *et al.*<sup>51</sup> ovat mallintaneet DFT:n avulla vetyatomien ympäröimiä hiilialueita, jotka kuvaavat grafeenioksidin hiilialueita. Luvussa 4.1.3 kerrotaan lisää näiden laskujen tuloksista.

### 3.3 Grafeenioksidin ominaisuudet

Lerfin ja Klinowskyn grafeenioksidin rakennemallissa (kuva 3) on erikokoisia hapettumattomia aromaattisia hiilialueita, joiden välissä on hydroksyyli- ja epoksiryhmiä sekä kaksoissidoksia sisältäviä alifaattisia hiilirenkaita.<sup>6</sup> Funktionaalisia ryhmiä on tason molemmilla puolilla. Grafeenioksidi muodostuu siis hapettuneista  $sp^3$ -alueista, joiden hiilet ovat sitoutuneet happiryhmiin ja  $sp^2$ -hiilialueista, joiden hiilet muodostavat grafeeniverkoston. Grafeenioksidin ominaisuuksia voidaan muunnella poistamalla funktionaalisia ryhmiä sen pinnasta.<sup>52</sup> Täysin hapettunut grafeenioksidi toimii eristeenä ja grafeeninkaltainen puolimetallina., koska hapettuneet sidokset rikkovat grafeenihiiliverkoston rakenteen ja estävät elektronien liikkumisen. Grafeenioksidin vyöaukko vaihtelee muutaman elektronivoltin alueella, ja se riippuu grafeenioksidin hapetusasteesta. Kuten luvun 3.2 mikroskopiakuvista havaittiin, grafeenioksidi esiintyy usein taittuneena ja kerrostuneena, koska se on rakenteellisesti joustava.<sup>33</sup>

Grafeenioksidi on suhteellisen reaktiivinen sen happea sisältävien funktionaalisten ryhmien ansiosta.<sup>52</sup> Se voidaan pelkistää grafeeniksi useilla eri tekniikoilla, kuten

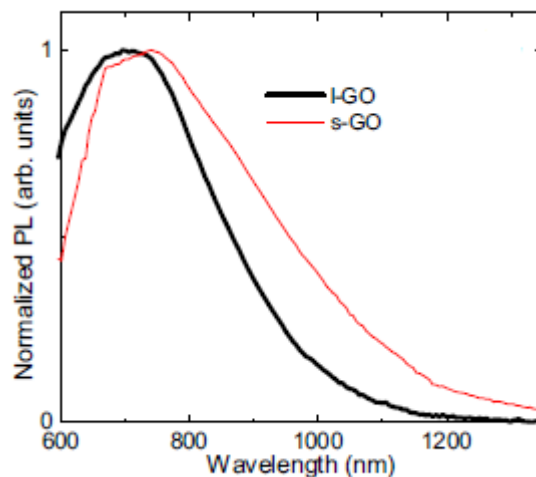
lämpökäsittelyllä, sähkökemiallisilla menetelmillä tai käyttämällä pelkistintä. Pelkistetty grafeenioksidi ei ole kuitenkaan täydellistä grafeenia, vaan se sisältää rakennevirheitä, kuten aukkoja ja hapen funktionaalisia ryhmiä.<sup>4</sup> Lämpökäsittelyllä grafeenioksidi saadaan hajoamaan grafeeniksi ja hiilidioksidiksi (CO<sub>2</sub>).<sup>2, 37</sup> Myös hydratsiinilla (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) ja muilla pelkistimillä voidaan kemiallisesti pelkistää grafeenioksidia.<sup>26, 37, 50, 53, 54</sup> Hydratsiinilla pelkistäessä pelkistettyyn grafeenioksidiin syntyy kuitenkin myös hiilityypikaksoissidoksia (C=N).<sup>55, 56</sup> Pelkistys voidaan tehdä myös fototermaalisesti esimerkiksi ksenonlampulla.<sup>48, 57</sup> Tällä menetelmällä voidaan tarkasti säädellä hapetusastetta. Grafeenioksidin karboksyyli- ja hydroksyyli-ryhmät voidaan funktionalisoida liittämällä niihin pieniä molekyylejä tai polymeerejä amidointi- tai esteröintireaktioilla.<sup>52</sup> Grafeenioksidia voidaan funktionalisoida myös epäkovalenttisesti  $\pi$ - $\pi$ -vuorovaikutuksen, kationi- $\pi$ -vuorovaikutuksen, van der Waals -vuorovaikutuksen ja vetysitoutumisen avulla.

Koska grafeenioksidin kemiallista koostumusta ja hiutalekokoja voidaan muuttaa, grafeenia voidaan hyödyntää useissa sovelluksissa, kuten elektroniikassa, komposiiteissa, energialaitteissa, biologiassa ja lääketieteessä.<sup>33</sup> Grafeenioksidia voidaan käyttää esimerkiksi sensoreissa, koska sen pinnalla on paljon funktionaalisia ryhmiä, joihin useat molekyylit voivat liittyä. Elektronien kulkeminen grafeenioksidissa riippuu pintaan adsorboituneista molekyyleistä, joten pintaan liittyneitä molekyylejä voidaan havaita sähkövirran avulla.<sup>52</sup> Grafeenioksidi voi myös toimia elektrokatalyyttinä useille yhdisteille tai katalyysialustana epäorgaanisille nanokatalyyteille.

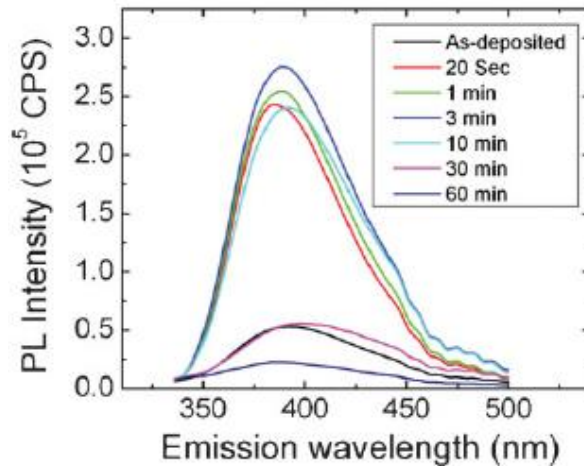
#### 4 GRAFEENIOKSIDIN LUMINESENSSI

Luminesenssiprosessissa elektroni ensin virittyy, sitten relaksoituu vyön reunalle ja emittoituu, jolloin elektroni ja aukko rekombinoituvat ja vapautuu säteilyä. Grafeenioksidin luminesenssin on havaittu riippuvan grafeenioksidin hapetusasteesta ja funktionaalisista ryhmistä, liuoksen pH:sta ja konsentraatiosta sekä viritysaallonpituudesta. Grafeenioksidin ominaisuuksia ja luminesenssin mekanismeja on tarkasteltu luvussa 4.1. Luminesenssin on ehdotettu aiheutuvan mm. kvanttirajoituksen (quantum confinement) seurauksena sp<sup>2</sup>-alueilta,<sup>26, 50</sup> rakennevirheistä aiheutuvista lokalisoiduista tiloista,<sup>48</sup> karboksyyli- ja hydroksyyli-ryhmien protonaatiosta<sup>45, 54</sup> ja eksimeerin muodostumisesta.<sup>35</sup>

Luo *et al.*<sup>26</sup> ovat havainneet grafeenioksidin laajan luminesenssin ensimmäisen kerran.<sup>4</sup> Kiinteiden ja vesiliuoksessa olevien grafeenioksidinäytteiden luminesenssispektrejä on vertailtu keskenään viritysaallonpituuden ollessa 500 nm. Spektrit on esitetty kuvassa 15. Luminesenssiipiikin keskikohta on noin 700 nm kohdalla ja kiinteiden näytteiden spektri on siirtynyt kohti punaista verrattuna liuoksessa oleviin näytteisiin. AFM-mittauksen ja optisen mikroskopian perusteella kiinteät näytteet ovat monikerroksista grafeenioksidia ja punasiirtymä johtuu kerrosten välisestä vuorovaikutuksesta. Myös Chen ja Yan<sup>46</sup> ovat havainneet samankaltaisen laajan luminesenssiipiikin vesiliuoksessa oleville grafeenioksidihiuksille noin 650 nm kohdalla 450 nm viritysaallonpituudella. Grafeenioksidi karakterisoitiin TEM:lla, AFM:lla, IR-spektroskopiolla ja XPS:lla. Hiutaleiden havaittiin olevan yksikerroksista grafeenioksidia ja niiden koon vaihtelevan nanometreistä mikrometreihin. Tämä sama laaja grafeenioksidin luminesenssiipiikki on havaittu myös useissa muissa tutkimuksissa.<sup>41, 51</sup> Eda *et al.*<sup>50</sup> ovat havainneet kiinteän, muunnellulla Hummersin menetelmällä valmistetun grafeenioksidin luminesenssispektrissä piikin 390 nm kohdalla, kun viritysaallonpituus on 325 nm. Näytteet todettiin optisen mikroskopian perusteella yksikerroksisiksi ja niiden spektri näkyy kuvassa 16. Tämä sininen luminesenssiipiikki on havaittu myös muissa tutkimuksissa.<sup>39, 41</sup>



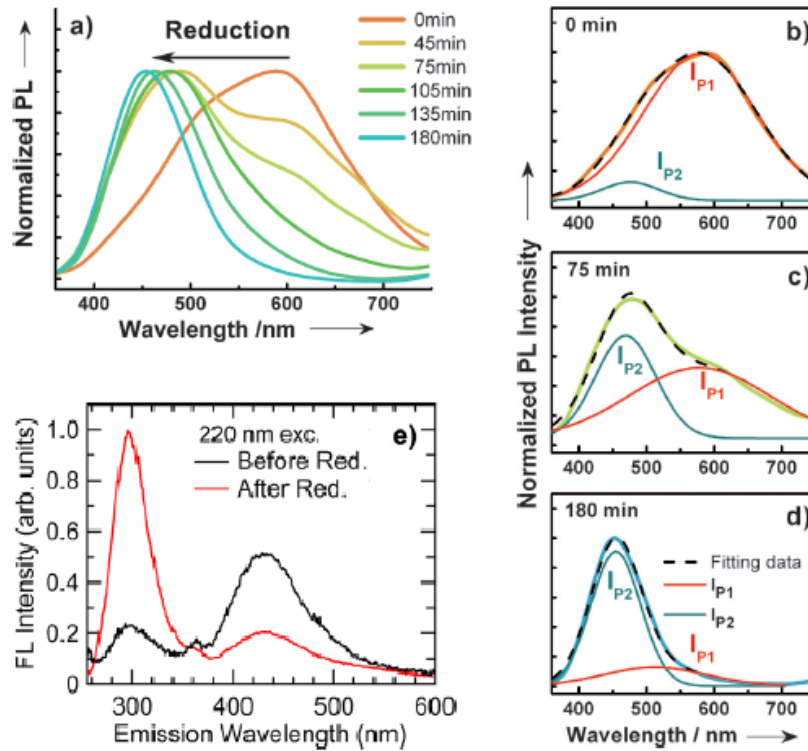
Kuva 15. Kiinteän ja liuoksessa olevan grafeenioksidin normalisoidut luminesenssispektrit. Viritysaallonpituus on 500 nm. Kiinteän grafeenioksidin spektriä on merkitty punaisella ja liuoksessa olevan mustalla viivalla.<sup>26</sup>



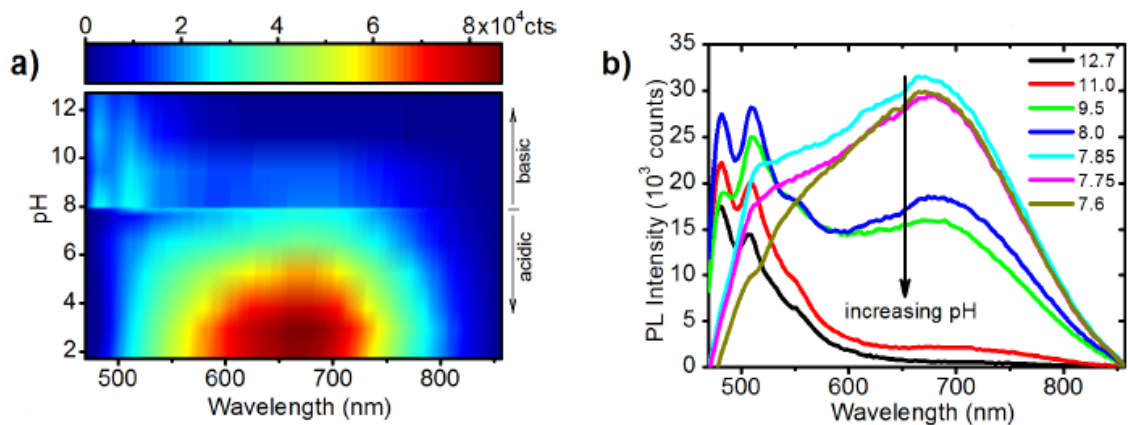
Kuva 16. Grafeenioksidin luminesenssispektrin muutos pelkistykseen aikana. Viritysaallonpituus on 325 nm. Kuvaan merkityt ajat ovat hydratsiinikäsittelyaikoja.<sup>50</sup>

Chien *et al.*<sup>48</sup> ovat havainneet grafeenioksidin vesiliuosten laajan luminesenssispektrin koostuvan kahdesta piikistä. Spektri on esitetty oranssina kuvassa 17 a). Laaja piikki 600 nm kohdalla vastaa luminesenssiipiikkiä, jonka Luo *et al.*<sup>26</sup> sekä Chen ja Yan<sup>46</sup> ovat havainneet. Pieni piikki 470 nm kohdalla vastaa piikkiä, jonka Eda *et al.*<sup>50</sup> ovat havainneet. Myös Zhang *et al.*<sup>58</sup> ovat havainneet molemmat piikit 440 nm ja 700 nm kohdilla. He ovat nimenneet 440 nm piikin siniseksi piikiksi ja 700 nm piikin pitkän aallonpituuden piikiksi. Cushing *et al.*<sup>54</sup> ovat havainneet sinisen piikin 500 nm kohdalla ja pitkän aallonpituuden piikin 630 nm kohdalla. Galande *et al.*<sup>59</sup> ovat havainneet vesiliuoksessa olevan grafeenioksidin luminesenssispektrissä kolme pH:sta riippuvaa pääpiikkiä: 479 nm kohdalla, 506 nm kohdalla ja 683 nm kohdalla. 683 nm kohdalla oleva piikki on laaja ja vastaa hyvin muissa tutkimuksissa havaittua pitkän aallonpituuden piikkiä. Spektri ja sen pH-riippuvuus on esitetty kuvassa 18.

Kozawa *et al.*<sup>57</sup> ovat havainneet grafeenioksidin vesiliuoksen luminesenssispektrissä kaksi piikkiä: sinisen piikin 400 nm kohdalla ja UV-piikin 300 nm kohdalla. Spektri on esitetty kuvassa 19. Grafeenioksidi karakterisoitiin AFM-kuvien perusteella yksikerroksiseksi ja hiutaleiden kooksi todettiin noin 100 nm. Sininen piikki vastaa aiemmissa tutkimuksissa havaittua sinistä piikkiä. Myös Dutta *et al.*<sup>44</sup> ovat havainneet nämä kaksi piikkiä.

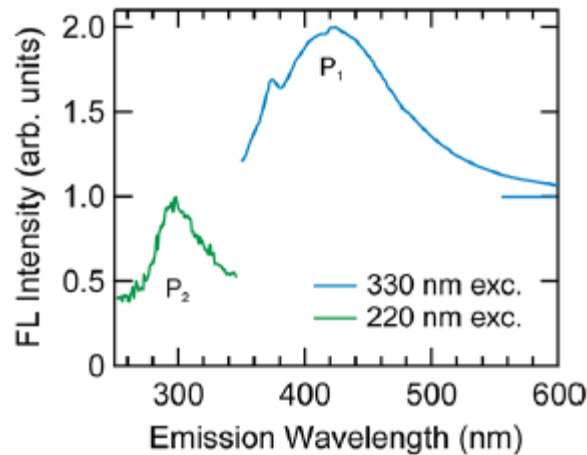


Kuva 17. a) Grafeenioksidin normalisoidun luminesenssispektrin muutos pelkistyksen aikana. Viritysaallonpituus on 325 nm. Kuviin merkityt ajat ovat pelkistysaikoja. b) Grafeenioksidin luminesenssispektri. c) Luminesenssispektri 75 minuutin pelkistyskäsittelyn jälkeen. d) Luminesenssispektri 180 minuutin pelkistyskäsittelyn jälkeen. Kuviin b)-d) on havainnollistettu kahden eri luminesenssiipiikin intensiteettien muuttumista hapetusasteen muuttuessa. Punainen  $I_{P1}$ -piikki on 600 nm piikki eli pitkän aallonpituuden piikki ja sininen  $I_{P2}$ -piikki on 470 nm piikki eli sininen piikki.<sup>48</sup> e) Grafeenioksidin luminesenssispektrin muutos pelkistyksen aikana. Viritysaallonpituus on 220 nm. Musta viiva kuvaa spektriä ennen pelkistystä, punainen pelkistyksen jälkeen.<sup>57</sup>



Kuva 18. Grafeenioksidin luminesenssispektrin pH-riippuvuus. a) Emissiospektri pH-arvojen 1,7:n ja 12,7:n välissä. Viritysaallonpituus on 440 nm. b) Emissiospektri pH 7,6:n ja 12,7:n välissä.<sup>59</sup>





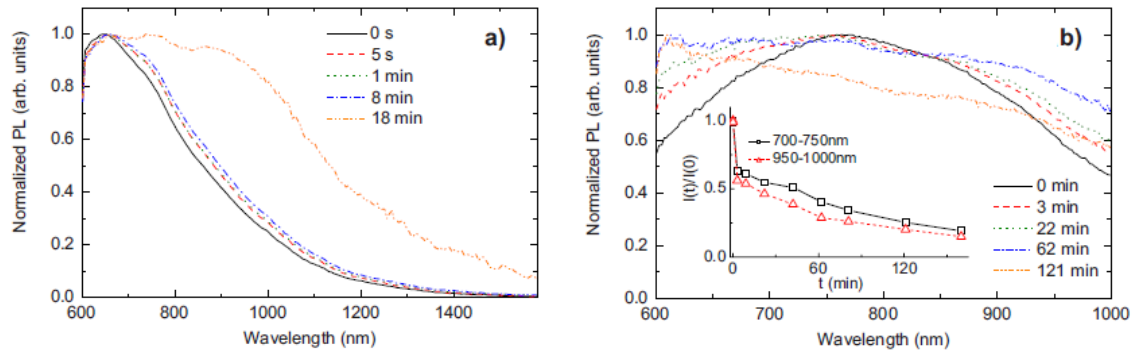
Kuva 19. Vesiliuoksessa olevan grafeenioksidin luminesenssispektri. Vihreä viiva kuvaa spektriä 220 nm viritysaallonpituudella. Sininen viiva kuvaa spektriä 330 nm viritysaallonpituudella.<sup>57</sup>

## 4.1 Luminesenssin ominaisuudet

### 4.1.1 Riippuvuus grafeenioksidin hapetusasteesta

Grafeenioksidin hapetusaste kuvaa  $sp^2$ - ja  $sp^3$ -alueiden osuuksien suhdetta ja määrää grafeenioksidin vyöaukon. Luminesenssi riippuu paljon grafeenioksidin hapetusasteesta, joka vaihtelee valmistusmenetelmästä riippuen. Hapetusastetta voidaan myös säätää haluttuun suuntaan. Hapetusasteen pienentyessä grafeenioksidiin muodostuu uusia  $sp^2$ -alueita ja luminesenssi muuttuu. Eri tutkimuksissa luminesenssin on havaittu muuttuvan eri suuntiin.

Luo *et al.*<sup>26</sup> ovat pelkistäneet kiinteitä ja vesiliuoksessa olevia grafeenioksidinäytteitä hydratsiinilla. Kuten luvun 4 alussa todettiin, tutkitut kiinteät näytteet ovat monikerroksista grafeenioksidia. Kuvassa 20 on esitetty luminesenssispektrin muutos pelkistyksen aikana. Kuviin merkityt ajat kertovat, kuinka pitkään grafeenioksidin annettiin reagoida hydratsiinin kanssa. Mitä pidempi aika on, sitä pelkistyneempi grafeenioksidi on. Viritysaallonpituuden ollessa 488 nm kiinteän näytteen luminesenssi siirtyy kohti punaista hapetusasteen pienentyessä; nestemäisen näytteen luminesenssin spektrivyo levenee hieman. Absoluuttinen intensiteetti laskee, vaikka suhteellinen intensiteetti kasvaakin IR-alueella. Luminesenssin mahdolliseksi syyksi on ehdotettu kvanttirajoitusta grafeenioksidin  $sp^2$ -alueilla. Näillä pienillä alueilla energia voi kvanttittua, kun happialueet muodostavat potentiaalisinät niille.

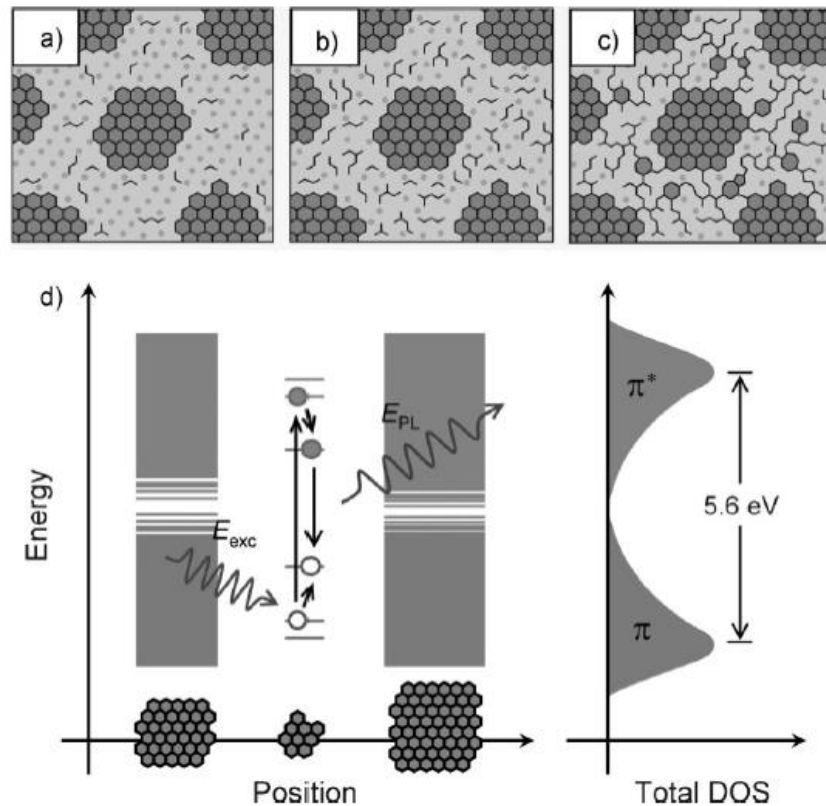


Kuva 20. a) Kiinteän grafeenioksidin normalisoidun luminesenssispektrin muutos pelkistykseen aikana. Spektri on korjattu uudelleenabsorption osalta. b) Liuoksessa olevan grafeenioksidin normalisoidun luminesenssispektrin muutos pelkistykseen aikana. Viritysaallonpituus on 488 nm. Kuviin merkityt ajat ovat hydratsiinikäsittelyaikoja.<sup>26</sup>

Myös Eda *et al.*<sup>50</sup> ovat käyttäneet grafeenioksidin pelkistämiseen hydratsiinia. Kiinteän grafeenioksidin sinisen luminesenssiipiikin paikan ei ole havaittu muuttuvan pelkistyksessä, mutta sen intensiteetti ensin kasvaa merkittävästi ja sen jälkeen vähenee. Luminesenssin riippuvuutta hapetusasteesta on kuvattu kuvassa 16. Luminesenssin on arveltu aiheutuvan pienistä  $sp^2$ -alueista. Kun pelkistymisen aikana ensin  $sp^2$ -alueiden määrä lisääntyy, intensiteetin havaitaan kasvavan. Kun  $sp^2$ -alueista on muodostunut isompia yhtenäisiä alueita pelkistymisen edetessä, intensiteetti laskee. Grafeenioksidin rakennetta ja sen muuttumista pelkistymisen aikana on kuvattu kuvassa 21. Grafeenioksidin luminesenssi on laaja, koska pienemmillä  $sp^2$ -alueilla on suurempi energia-aukko vahvemman kvanttirajoituksen seurauksena. Erikokoiset alueet emittoivat siis eri aallonpituuksia. Tiheysfunktionaaliteorialaskujen avulla on tutkittu energia-aukon suuruutta erikokoisissa  $sp^2$ -alueissa. Alueiden tulee olla erittäin pieniä, muutaman aromaattisen renkaan kokoisia, jotta energia-aukko on tarpeeksi suuri luminesenssin syntymiseksi.

Myös Xin *et al.*<sup>53</sup> ovat tutkineet liuoksessa olevan grafeenioksidin pelkistämistä hydratsiinilla ja havainneet luminesenssiipiikin siirtyvän 341 nm:stä 421 nm:iin kohti punaista näytteen pelkistyessä. Viritysaallonpituutena on käytetty 280 nm. Grafeenioksidi karakterisoiitiin XPS:lla. Luminesenssin arveltiin syntyvän  $sp^2$ -alueista, kuten Eda *et al.*<sup>50</sup> ovat ehdottaneet. Pelkistymisen alussa  $sp^2$ -alueiden määrä lisääntyy, jolloin vyöaukko pienenee ja luminesenssiipikki siirtyy kohti punaista. Pelkistymisen jatkuessa pienistä  $sp^2$ -alueista muodostuu isompia yhtenäisiä alueita, jolloin säteilemätön

elektronien ja aukkojen rekombinaatio lisääntyy. Tämä rajoittaa punasiirtymää ja vähentää luminesenssia.

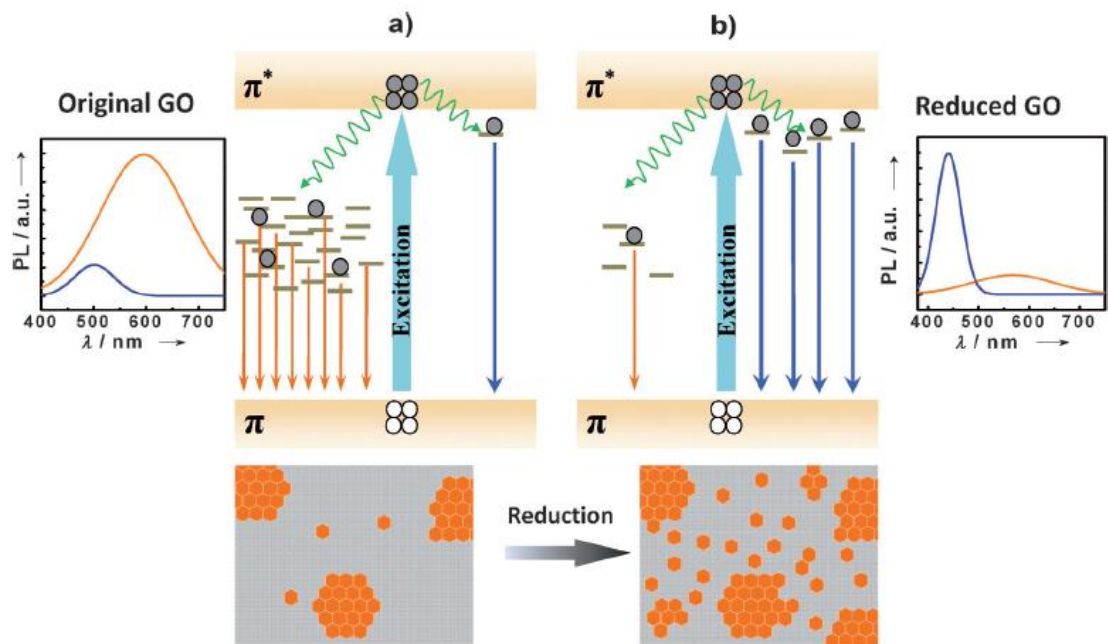


Kuva 21. a) Kaavakuva grafeenioksidin rakenteesta ennen pelkistystä. Mittasuhteita ei ole piirretty oikein. Tummemman harmaat alueet kuvaavat  $sp^2$ -alueita ja vaalean harmaat alueet happea sisältäviin funktionaalisiin ryhmiin sitoutuneita alueita. b) Pelkistymisen aikana  $sp^2$ -alueiden määrä lisääntyy. c) Pelkistymisen jatkuessa pienistä  $sp^2$ -alueista muodostuu isompia yhtenäisiä alueita ja alueet ovat enemmän yhteydessä toisiinsa. d) Kaavakuva grafeenioksidin vyörakenteesta ja vyötiheydestä. Luminesenssiprosessi on esitetty kuvassa. Elektroni ensin virittyy, sitten relaxoituu vyön reunalle ja emittoituu, jolloin elektroni ja aukko rekombinoituvat ja vapautuu säteilyä.<sup>50</sup>

Chien *et al.*<sup>48</sup> ovat pelkistäneet liuoksessa olevia grafeenioksidinäytteitä käyttäen ksenonlamppua. Luminesenssispektrin muutos pelkistymisen aikana on esitetty kuvissa 17 a)–d). Pelkistyminen vahvistettiin XPS:llä, jonka muuttuminen pelkistymisen seurauksena on esitetty kuvassa 13. Luminesenssihiikit siirtyvät kohti lyhyempiä aallonpituuksia pelkistymisen seurauksena. Pitkän aallonpituuden hiikin intensiteetti laskee ja se siirtyy kohti sinistä. Sinisen hiikin intensiteetti kasvaa, mutta se siirtyy vain hieman kohti sinistä. Pitkän aallonpituuden hiikin on ehdotettu aiheutuvan rakennevirheistä johtuvista lokalisoituista tiloista. Pelkistymisen aikana rakennevirheet vähenevät ja pitkän

aallonpituuden luminesenssiäkin intensiteetti laskee. Sininen piikki aiheutuu  $sp^2$ -alueista, kuten myös Eda *et al.*<sup>50</sup> päättelivät. Luminesenssille ehdotettu mekanismi on esitetty kuvassa 22.

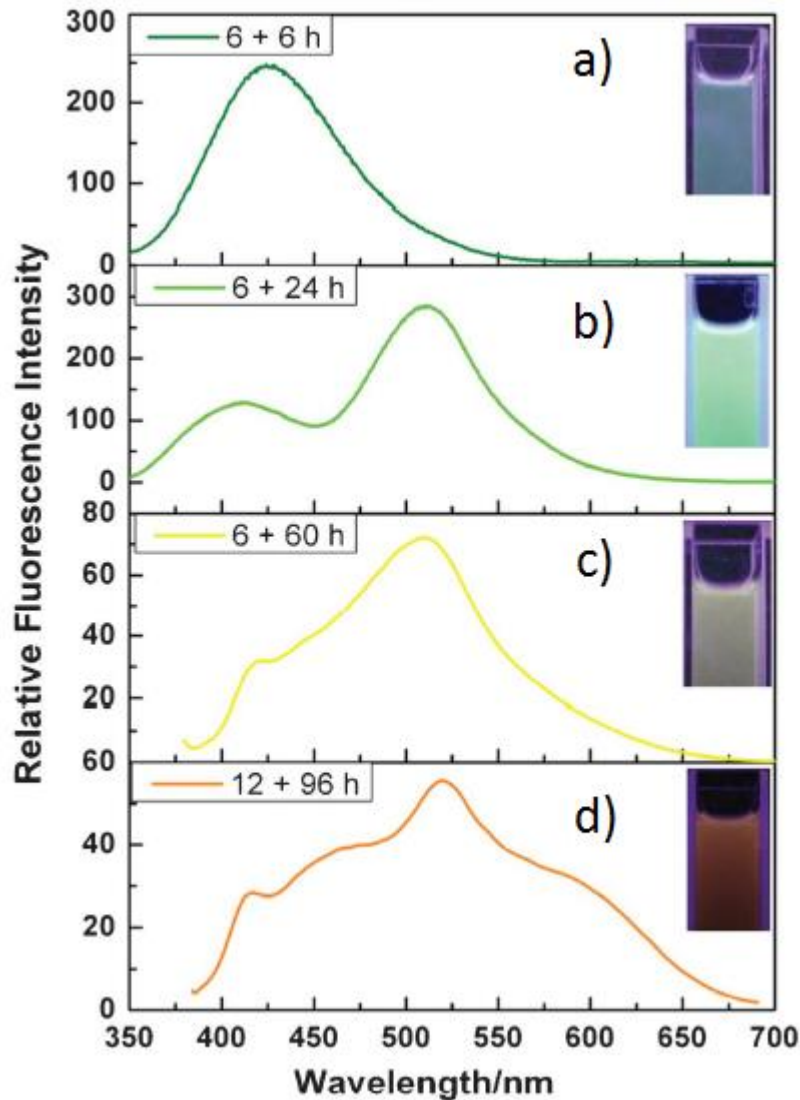
Cushing *et al.*<sup>54</sup> ovat myös havainneet samankaltaisen hapetusaste-riippuvuuden pelkistettyään grafeenioksidia kaliumhydroksidiliuoksella (KOH). Pelkistämisen jälkeen hydroksyyli-ryhmät aiheuttavat luminesenssin ja emissio on riippuvaista viritysaallonpituudesta. Samanlainen luminesenssi havaitaan korkeassa pH:ssa. Tästä on kerrottu lisää seuraavassa luvussa 4.1.2. Myös Kozawa *et al.*<sup>57</sup> ovat tutkineet grafeenioksidin valokemiallista pelkistystä ksenonlampulla ja sen vaikutusta luminesenssiin (kuva 17 e)). Sinisen piikin intensiteetti vähenee ja UV-piikin intensiteetti kasvaa pelkistymisen aikana.



Kuva 22. Luminesenssille ehdotettu mekanismi. a) Grafeenioksidin spektri koostuu lähinnä pitkän aallonpituuden piikistä, joka syntyy rakennevirheistä aiheutuvista lokalisoituista tiloista. b) Pelkistymisen aikana  $sp^2$ -alueiden määrä lisääntyy ja sinisestä piikistä tulee spektrin merkittävin osa.<sup>48</sup>

Qian *et al.*<sup>42</sup> ovat havainneet moniseinäisistä hiilinanoputkista valmistetun grafeenioksidin luminesenssispektrissä kaksi piikkiä noin 400 nm ja 525 nm kohdalla. Piikit vastaavat melko hyvin muissa tutkimuksissa havaittuja sinisen ja pitkän aallonpituuden piikkejä. Niiden intensiteetit riippuvat hapetusasteesta kuvan 23 mukaisesti. Kuvassa olevat ajat tarkoittavat hapetusprosessissa käytettyjä aikoja. Hapetusprosessi on kuvattu luvussa 3.1.4. Esimerkiksi 6 + 24 h tarkoittaa, että

nanoputkien annettiin olla rikkihapon ja typpihapon seoksessa 6 tuntia ja sen jälkeen seistä 24 tuntia. 6 + 24 h grafeenioksidihutiutaleiden pituudeksi on määritetty satoja nanometrejä ja leveydeksi yli 30 nm TEM-kuvien perusteella. Grafeenioksidihutiuleet ovat kerrostuneita. Kuvasta 23 havaitaan pitkän aallonpituuden piikin osuuden spektrissä kasvavan ja sinisen piikin intensiteetin vähenevän hapetusasteen lisääntyessä.



Kuva 23. a) Moniseinäisten nanoputkien fluoresenssispektri. b) 6 + 24 tuntia hapetettujen grafeenioksidihutiukkasten fluoresenssispektri. c) 6 + 60 tuntia hapetettujen grafeenioksidihutiukkasten fluoresenssispektri. d) 12 + 96 tuntia hapetettujen grafeenioksidihutiukkasten fluoresenssispektri. Liuoksen pH on 14 ja viritysaallonpituus 365 nm. Fluoresenssin väri näkyy lisäkuviissa.<sup>42</sup>

Grafeenioksidin hapetusastetutkimusten perusteella voidaan todeta, että tulokset vastaavat suhteellisen hyvin toisiaan. Kun molemmat luminesenssiipiikit on havaittu, pitkän aallonpituuden luminesenssiipiikin intensiteetti on ollut suuri hapetusasteen ollessa

korkea ja sinisen aallonpituuden piikin intensiteetti hapetusasteen ollessa matala. Hydratsiinilla pelkistettyjen näytteiden intensiteetti siirtyi kohti punaista toisin kuin muilla menetelmillä pelkistettyjen näytteiden. Hydratsiinilla pelkistettäessä grafeenioksidin syntyy myös hiili-typpi-kaksoissidoksia (C=N),<sup>55, 56</sup> joten havaitut muutokset grafeenioksidin spektrissä voivat osittain aiheutua myös niistä.

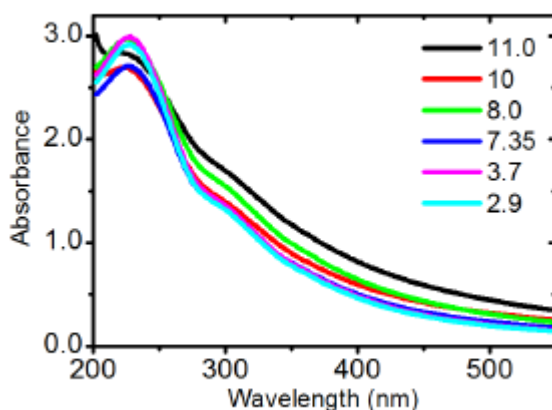
#### 4.1.2 Riippuvuus pH:sta

Grafeenioksidin luminesenssi on vahvasti pH-riippuvaista grafeenioksidin ollessa vesiliuoksessa ja tätä riippuvuutta on tutkittu useissa tutkimuksissa.<sup>42, 45, 46, 51, 54, 57-59</sup> Luminesenssin pH-riippuvuuden tunteminen on erityisen tärkeää biologisia sovelluksia kehitettäessä.<sup>46</sup> Riippuvuus pH:sta on palautettavissa, eli jos pH:ta ensin nostetaan ja lasketaan sitten takaisin alkuperäiseen arvoon, spektri näyttää samalta kuin alussa.<sup>59</sup> Happiryhmiä ei siis katoa pH:n muuttumisen aikana.

Grafeenioksidin luminesenssin pH-riippuvuutta ovat tutkineet mm. Galande *et al.*<sup>59</sup> Happamissa olosuhteissa grafeenioksidilla on havaittu laaja ja punaista kohti siirtynyt luminesenssi, jonka keskus on 680 nm kohdalla viritysaallonpituuden ollessa 440 nm. Kun pH nousee 1,7:stä neutraaliin, luminesenssin intensiteetti laskee, mutta sen muoto ei muutu merkittävästi. Aallonpituuden 668 nm kohdalla oleva piikki katoaa spektristä pH:n edelleen kasvaessa ja kaksi uutta piikkiä ilmestyvät 482 nm ja 506 nm kohdille. Kuvassa 18 on esitetty luminesenssin pH-riippuvuutta. Piikkien oikeiksi paikoiksi on määritetty 479, 506, 531, 577 ja 683 nm sovittamalla spektriin viisi Gaussin käyrää. Piikit 479, 506 ja 683 nm kohdilla ovat happamia piikkejä ja piikit 479 ja 506 nm kohdilla emäksisiä piikkejä. Happamien piikkien intensiteetit laskevat pH:n kohotessa 1,7:stä 12,7:ään. Emäksiset piikit ilmestyvät yhtäkkiä pH 7,6:n ja 8,0:n välissä. Liuosten konsentraatio oli 0,1 mg/ml.

Luminesenssin pH-riippuvuuden on ehdotettu aiheutuvan karboksyyli-ryhmien protonaatiosta ja deprotonaatiosta. Kun pH on yli 8, luminesenssi syntyy virittyneistä COO<sup>-</sup>-ryhmistä. Alle pH 8:ssa luminesenssi syntyy virittyneen tilan protonaatiosta (COO<sup>-</sup>)\*:ltä (COOH)\*:lle. Tämä aiheuttaa happamissa oloissa havaittavan laajan ja punaista kohti siirtyneen pitkän aallonpituuden luminesenssin. Happaman ja emäksisen grafeenioksidiliuoksen IR-spektri on myös mitattu ja COOH-ryhmää vastaavien piikkien on todettu esiintyvän happamassa liuoksessa mutta ei emäksisessä. Vastaavasti

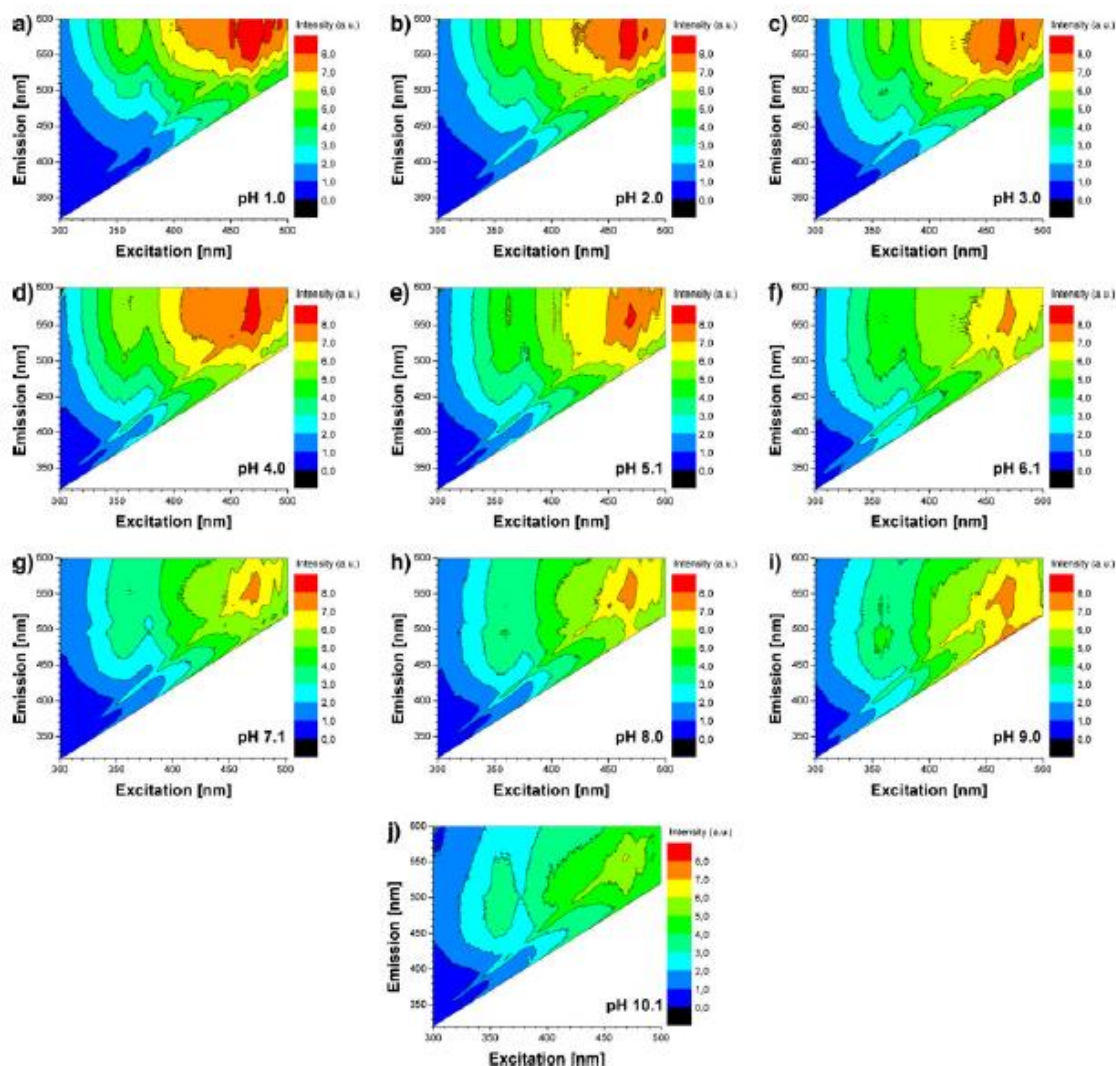
COO<sup>-</sup>-ryhmää vastaavia piikkejä esiintyy emäksisen liuoksen IR-spektrissä mutta ei happaman liuoksen spektrissä. Luminesenssin on arveltu johtuvan karboksyyli-ryhmistä, jotka ovat elektronisesti kytkeytyneet lähellä oleviin atomeihin grafeenipinnassa. Luminesenssin syntymekanismia tutkittiin laskennallisesti mallintamalla 240 atomin grafeenipinta ja siihen sitoutunut COOH- tai COO<sup>-</sup>-ryhmä. Näille pinnoille lasketuissa absorptiospektreissä on useita siirtymiä 450 nm ja 550 nm välillä ja lisäksi vähemmän siirtymiä 650 nm ja 750 nm välillä, mikä vastaa melko hyvin kokeellista spektriä ja tukee ehdotettua mekanismia. Kokeellinen absorptiospektri on esitetty kuvassa 24.



Kuva 24. Grafeenioksidin absorptiospektrin pH-riippuvuus pH-arvoille 2,9:n ja 11,0:n välissä.<sup>59</sup>

Kochmann *et al.*<sup>45</sup> ovat tutkineet grafeenioksidin eksitaatio-emissiomatriisien pH-riippuvuutta (kuva 25) ja havainneet kaksi pH-askelta. Grafeenioksidi karakterisoitiin IR- ja Raman-spektroskopiolla ja todettiin SEM-kuvien perusteella 100 nm–2 µm kokoisiksi hiutaleiksi. Suurin maksimi esiintyy kaikilla pH-arvoilla viritysaallonpituuden ollessa 470 nm ja emissioaallonpituuden ollessa 560 nm. Kun pH on alle 4, pieni piikki ilmestyy 360 nm viritysaallonpituuden ja 580 nm emissioaallonpituuden kohtaan. Kun pH kasvaa, piikki katoaa ja tilalle ilmestyy toinen piikki 360 nm viritysaallonpituuden ja 500 nm emissioaallonpituuden kohtaan. Luminesenssin pH-riippuvuuden syyksi on epäilty karboksyyli- ja hydroksyyli-ryhmien protonaatiota. Liuoksen pH:n ollessa alle 3, grafeenioksidi on täysin protonoitunut ja fluoresenssin intensiteetti on suurimmillaan. Kun pH kohoaa 3:sta 6:teen, karboksyyli-ryhmät deprotonoituvat ja fluoresenssin intensiteetti laskee. Kun pH on yli 7, aromaattiset hydroksyyli-ryhmät deprotonoituvat ja intensiteetti laskee edelleen.

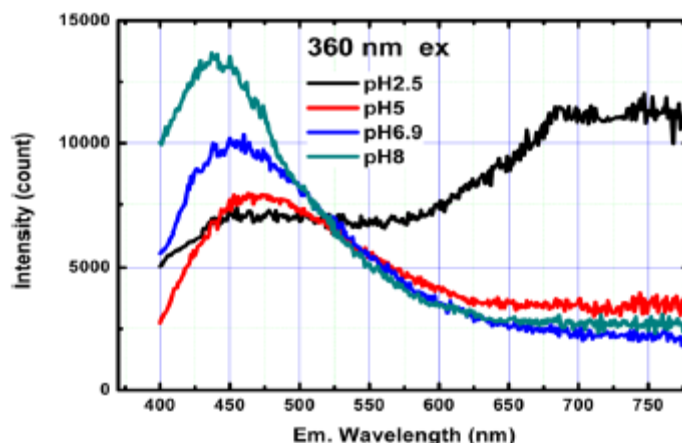




Kuva 25. Eksitaatio-emissiomatriisien riippuvuus pH:sta. Mitatut viritysaallonpituudet ovat 300–500 nm ja emissioaallonpituudet 320–600 nm. Matalinta intensiteettiä on merkitty mustalla ja korkeinta punaisella. pH on a) 1,0, b) 2,0, c) 3,0, d) 4,0, e) 5,1, f) 6,1, g) 7,1, h) 8,0, i) 9,0 ja j) 10,1.<sup>45</sup>

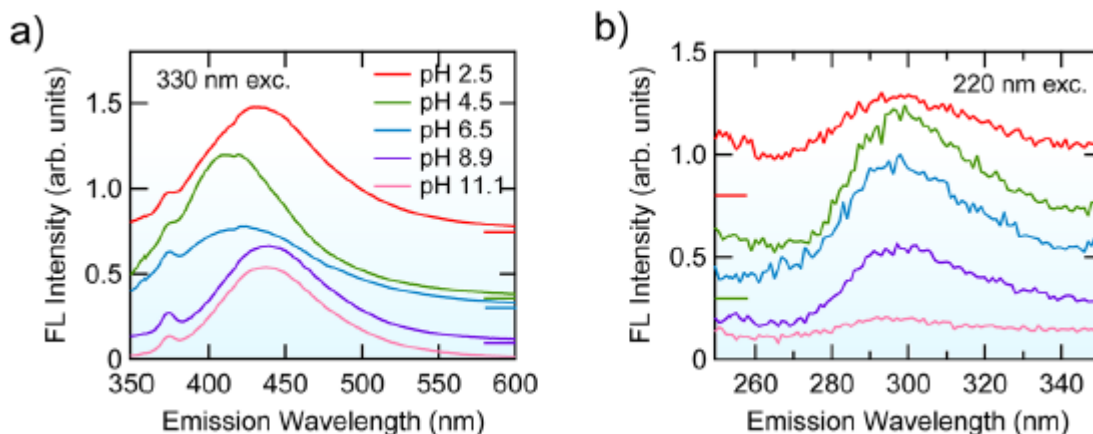
Myös Zhang *et al.*<sup>58</sup> ovat tutkineet luminesenssin pH-riippuvuutta (kuva 26). Happamissa olosuhteissa pH:n ollessa 2,5 ja viritysaallonpituuden ollessa 300 nm grafeenioksidilla on laaja luminesenssiipiikki, josta erottuu kaksi maksimia: terävä 400 nm:n piikki (sininen piikki) ja laaja 740 nm:n piikki (pitkän aallonpituuden piikki). Sininen piikki on voimakas suurilla pH-arvoilla ja pitkän aallonpituuden piikki matalilla pH-arvoilla. Sinisen luminesenssiipiikin on ehdotettu syntyvän  $n-\pi^*$ -siirtymästä eli siirtymästä hajottavalta  $\pi$ -orbitaalilta sitomattomalle orbitaalille ja pitkän aallonpituuden piikin  $\pi-\pi^*$ -siirtymästä eli siirtymästä hajottavalta  $\pi$ -orbitaalilta sitovalle  $\pi$ -orbitaalille. Luminesenssin pH-riippuvuuden syyksi on epäilty grafeenioksidin protonaatiota ja deprotonaatiota, kuten myös aikaisemmissa tutkimuksissa.



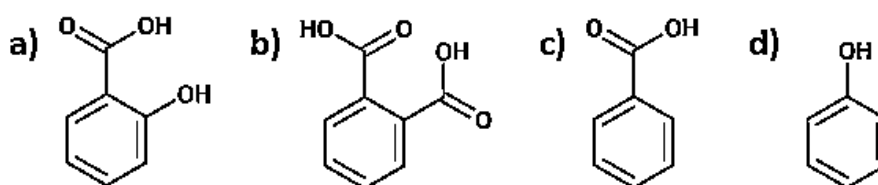


Kuva 26. Grafeenioksidin luminesenssispektrin pH-riippuvuus pH-arvojen 2,5 ja 8 välissä. Viritysaallonpituus on 360 nm.<sup>58</sup>

Kozawa *et al.*<sup>57</sup> ovat havainneet emissiospektrissä 440 nm kohdalla olevan sinisen piikin siirtyvän siniseen päin, kun pH kasvaa 2,5:stä 4,4:ään. Kun pH kasvaa edelleen 11,1:teen, piikki siirtyy takaisin kohti punaista. Sinisen piikin intensiteetti laskee, kun pH kasvaa 3,5:stä 8:saan ja pysyy vakiona sen jälkeen. UV-piikki ei siirry pH:n muuttuessa, mutta sen intensiteetti laskee siirryttäessä neutraalista emäksisiin olosuhteisiin. Emissiospektrien muuttuminen pH:n muuttuessa on esitetty kuvassa 27. Grafeenioksidin emissio- ja eksitaatiospektrejä on verrattu erilaisten aromaattisten yhdisteiden vastaaviin spektreihin, ja piikkien on arveltu syntyvän samankaltaisista rakenteista havaittujen yhtäläisyyksien perusteella. Sinisen piikin emissioaallonpituus on lähellä salisyylihapon eli 2-hydroksibentsoehapon (kuva 28 a)) ja ftaalihapon eli 1,2-bentseenidikarboksyylihapon (kuva 28 b)) emissioaallonpituutta. Myös grafeenioksidin eksitaatiopiikki 335 nm kohdalla vastaa salisyylihapon eksitaatiopiikkiä. Tämän perusteella sinisen piikin on ehdotettu johtuvan grafeenipinnan sitoutumisesta useisiin happea sisältäviin funktionaalsiin ryhmiin. Piikin siirtyminen ja intensiteetin lasku pH:n kasvaessa johtuu happea sisältävien ryhmien, kuten karboksyyliryhmien, deprotonaatiosta. UV-piikin emissioaallonpituus on lähellä bentsoehapon (kuva 28 c)) ja fenolin (kuva 28 d)) emissioaallonpituutta. Eksitaatiopiikit 270 nm ja 220 nm kohdalla vastaavat bentsoehapon eksitaatiopiikkiä. UV-piikki johtuu siis bentsoehapon kaltaisesta rakenteesta eli  $sp^2$ -hiilialueesta ja yhdestä funktionaalisesta ryhmästä. Piikin intensiteetin väheneminen pH:n kasvaessa aiheutuu funktionaalisen ryhmän deprotonaatiosta.

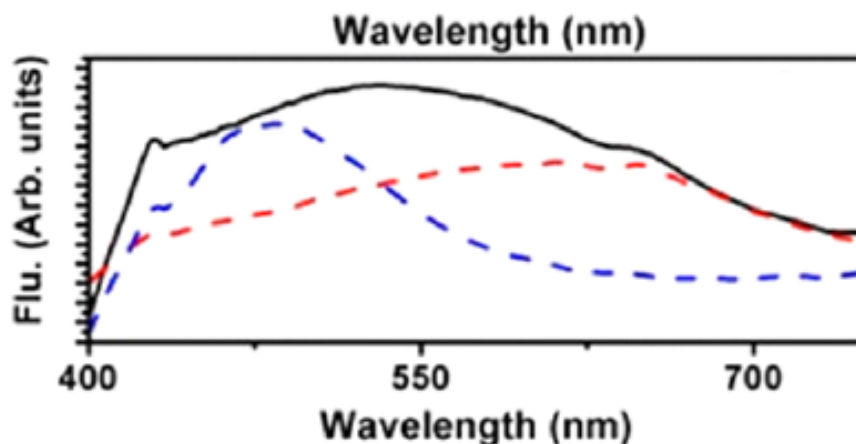


Kuva 27. Grafeenioksidin luminesenssispektrin pH-riippuvuus pH-arvojen 2,5 ja 11,1 välissä. Viritysaallonpituus on a) 330 nm ja b) 220 nm.<sup>57</sup>



Kuva 28. a) Salisyylihappo eli 2-hydroksibentsoehappo. b) Ftaalihappo eli 1,2-bentseenidikarboksyylihappo. c) Bentsoehappo. d) Fenoli.

Cushing *et al.*<sup>54</sup> ovat tutkimuksessaan todenneet, että fluoresenssin pitkän aallonpituuden piikki on pH:sta riippuvainen, ja sininen piikki on pH:sta riippumaton. He ovat vertailleet keskenään paljon hydroksyyliiryhmiä sisältävän pelkistetyn grafeenioksidin ja paljon karboksyyliiryhmiä sisältävän hapetetun grafeenioksidin luminesenssispektrejä. Luminesenssispektrit on esitetty kuvassa 29. Karboksyyliiryhmät aiheuttavat pH:sta riippuvan emission ja hydroksyyliiryhmät pH:sta riippumattoman emission. COO<sup>-</sup>:n virittynyt tila protonoituu alhaisessa pH:ssa ja aiheuttaa havaitun laajan emission. Alhaisessa pH:ssa sekä pH-riippuvainen ja pH-riippumaton osa esiintyvät spektrissä. Korkeassa pH:ssa hydroksyyliiryhmät aiheuttavat piikin, joka vastaa aikaisemmissa tutkimuksissa havaittua sinistä piikkiä, ja emissio on viritysaallonpituudesta riippuvaista.<sup>57, 58</sup>



Kuva 29. Grafeenioksidin fluoresenssispektri. Sininen viiva kuvaa paljon hydroksyyliiryhmiä sisältävää grafeenioksidia, jonka pH on 7, ja punainen viiva kuvaa paljon karboksyyliiryhmiä sisältävää grafeenioksidia, jonka pH on 3. Musta viiva kuvaa normaalia grafeenioksidia, jonka pH on 5.<sup>54</sup>

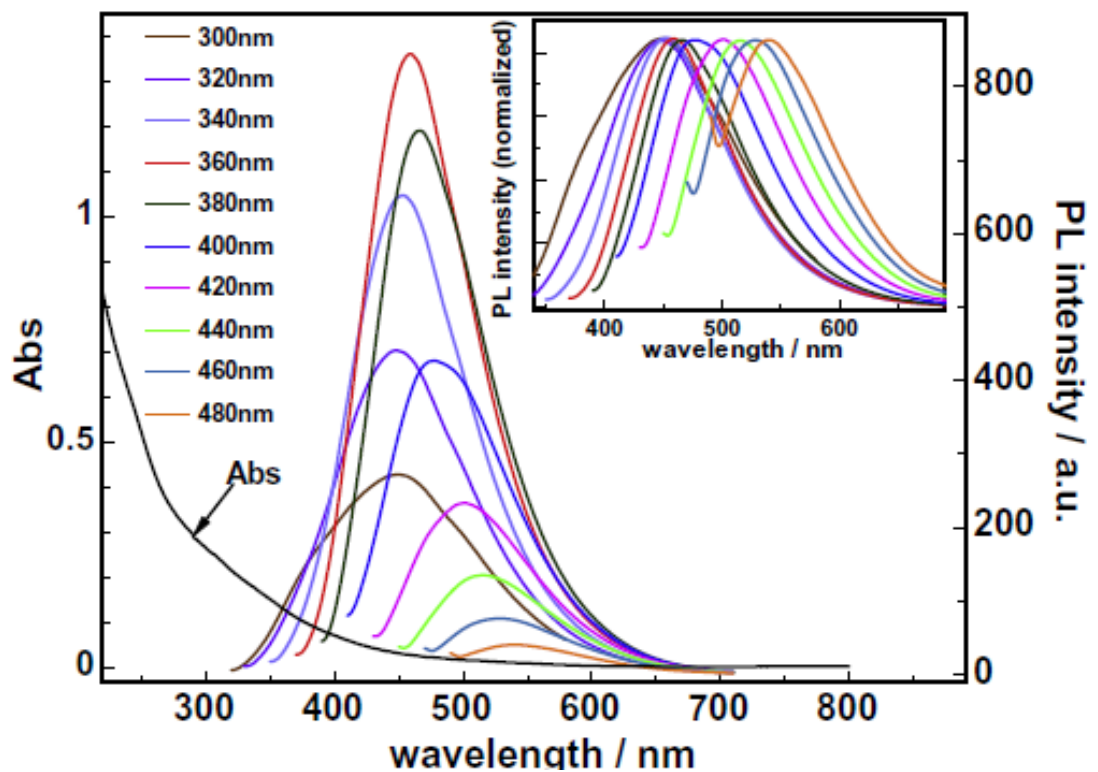
Absorptiospektrissä ei huomattu kovin merkittäviä muutoksia pH:n muuttuessa, joten grafeenioksidin absorboivat ryhmät eivät ole samoja kuin sen fluoresoivat ryhmät. Grafeenioksidin absorptiospektrin pH-riippuvuutta on esitetty kuvassa 24.<sup>59</sup>

Grafeenioksidin pH-riippuvuuden tutkimukset vastaavat hyvin toisiaan. Matalassa pH:ssa pitkän aallonpituuden luminesenssiipiikki on spektrin suurin osa. Korkeassa pH:ssa sininen piikki kasvaa ja pitkän aallonpituuden piikin intensiteetti vähenee. Luminesenssin pH-riippuvuus aiheutuu grafeenioksidin erilaisten happea sisältävien funktionaalisten ryhmien protonaatiosta ja deprotonaatiosta.

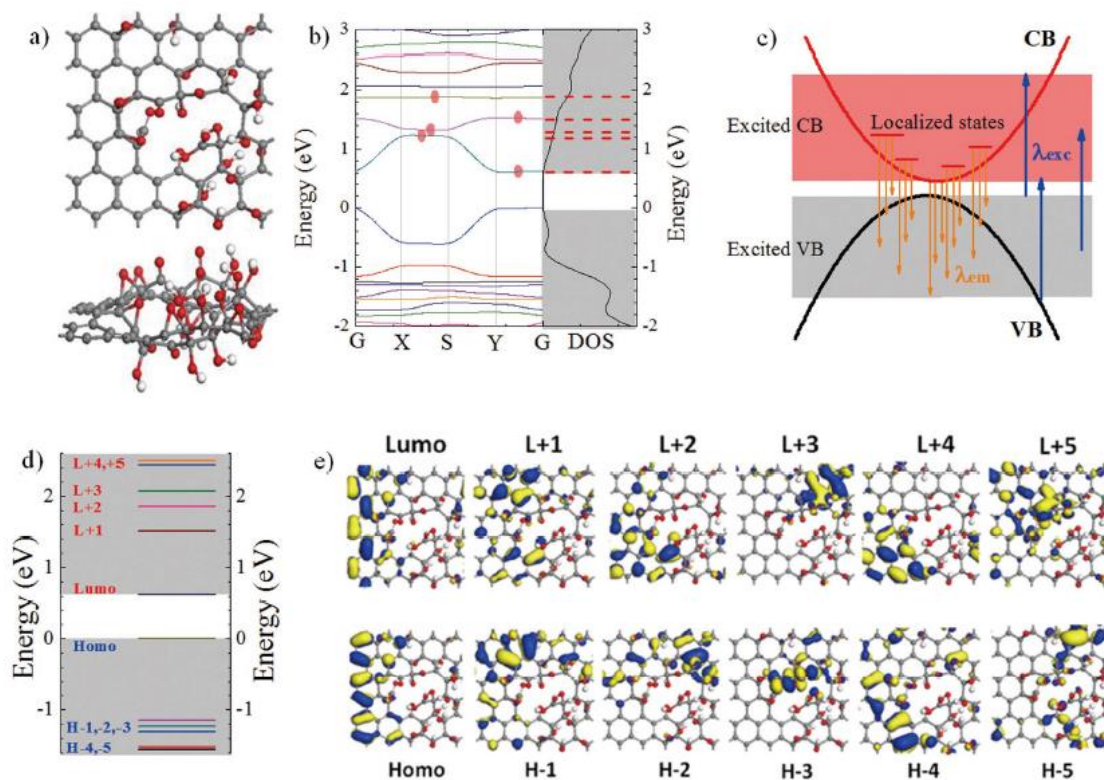
#### 4.1.3 Riippuvuus viritysaallonpituudesta

Dong *et al.*<sup>41</sup> ovat havainneet sitruunahaposta valmistetun vesiliuoksessa olevan grafeenioksidin sinisen luminesenssiipiikin riippuvan viritysaallonpituudesta. Piikki siirtyy kohti punaista viritysaallonpituuden kasvaessa kuvan 30 mukaisesti. Viritysaallonpituusriippuvuuden syyksi on ehdotettu  $sp^2$ alueiden eri kokoa. Myös Shang *et al.*<sup>49</sup> ovat havainneet Hummersin menetelmällä valmistetun, vesiliuoksessa olevan grafeenioksidin fluoresenssin riippuvan viritysaallonpituudesta siirtyen kohti punaista, kun viritysaallonpituus kasvaa. Grafeenioksidi karakterisoitiin XPS:n, XRD:n ja Raman-spektroskopian perusteella. Fluoresenssia on tutkittu myös DFT-laskuilla mallintamalla grafeenioksidin rakenne ja laskemalla sen vyörakenne ja tilatiheys, jotka on esitetty

kuvassa 31. Grafeenioksidin vyöaukoksi saatiin 0,6 eV laskujen perusteella. Koska elektroniaukko on pieni 400 nm ja 800 nm välissä esiintyvä luminesenssi ei voi syntyä alimmalta miehittämättömältä molekyyliorbitaalilta (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) korkeimmalle miehitetylle molekyyliorbitaalille (highest occupied molecular orbital, HOMO). Luminesenssin on arveltu syntyvän elektronien siirtymistä johtavuusvyön pohjalta ja sen lähellä olevilta lokalisoituneilta tiloilta valenssivyölle kuvan 31 mukaisesti. Hiilialueiden lisäksi happialueiden reunojen funktionaalisten ryhmien, kuten C-O-, C=O- ja O=C-OH-ryhmien, on arveltu osallistuvan luminesenssin syntymiseen. Fluoresenssiin osallistuvat orbitaalit on piirretty kuvaan 31 e).

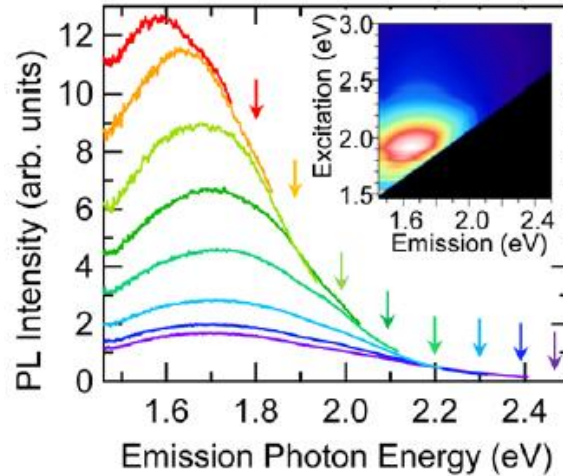


Kuva 30. Vesiliuoksessa olevan sitruunahaposta valmistetun grafeenioksidin absorptio- ja emissiospektrin riippuvuus viritysaallonpituudesta. Lisäkuvassa on esitetty normalisoitu emissiospektri.<sup>41</sup>

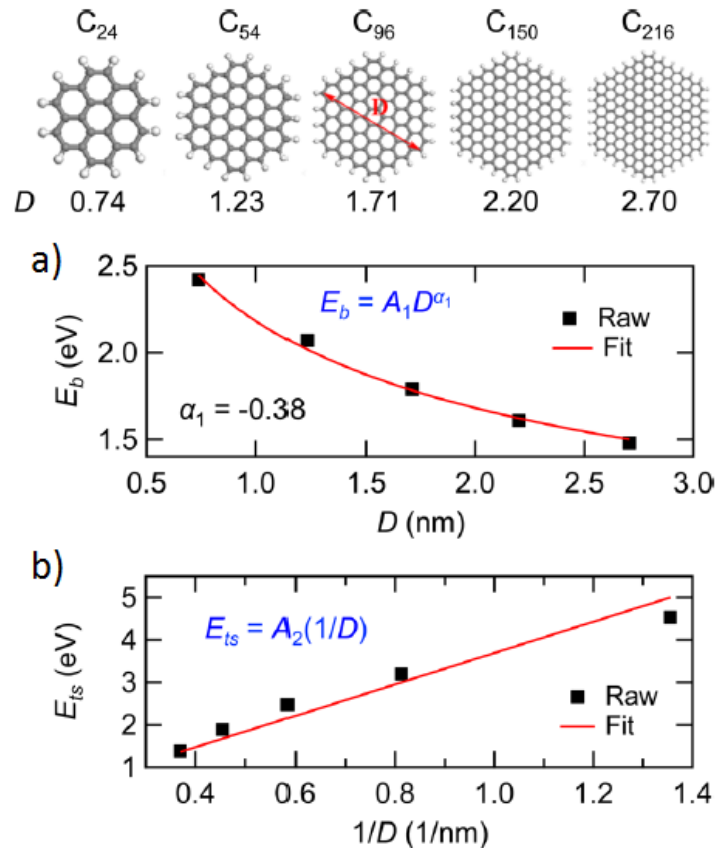


Kuva 31. a) Grafeenioksidin teoreettinen rakenne päältä ja sivulta kuvattuna. Rakenne on määritetty XPS:n ja absorptiospektrin perusteella. b) DFT-laskujen perusteella määritetty grafeenioksidin vyörakenne ja tilitiheys. c) Grafeenioksidin fluoresenssin virityksen ja emission kaavakuva. d) Grafeenioksidin orbitaalienergiatasot. L+1, L+2, L+3, L+4 ja L+5 ovat johtavuusvyön pohjan lähellä olevia orbitaaleja. H-1, H-2, H-3, H-4 ja H-5 ovat valenssivyön yläosan lähellä olevia orbitaaleja. e) Grafeenioksidin fluoresenssiin osallistuvat orbitaalit.<sup>49</sup>

Kozawa *et al.*<sup>51</sup> ovat havainneet vesiliuoksessa olevan grafeenioksidin luminesenssiipiikin levenevän ja siirtyvän kohti sinistä viritysaallonpituuden laskiessa. Tämän perusteella luminesenssin on arveltu syntyvän erikokoisista kvanttirajoittuneista  $sp^2$ -alueista. Grafeenioksidihitaleiden koon on havaittu olevan noin 1  $\mu\text{m}$  AFM:n perusteella. Luminesenssispektrin viritysaallonpituusriippuvuus on kuvattu kuvassa 32. Syntymekanismia on tutkittu myös DFT-laskuilla mallintamalla erikokoisia hiilialueita, joita ympäröivät vetyatomit. Hiilialueet ja energian riippuminen niiden koosta on esitetty kuvassa 33. Elektronin sitoutumisenergia laskee hiilialueen halkaisijan kasvaessa. Absorptiospektrin ensimmäisen sallitun siirtymän energia on kääntäen verrannollinen halkaisijaan. Lasketut energiat vastaavat hyvin kokeellisia tuloksia ja tukevat teoriaa erikokoisista  $sp^2$ -alueista.



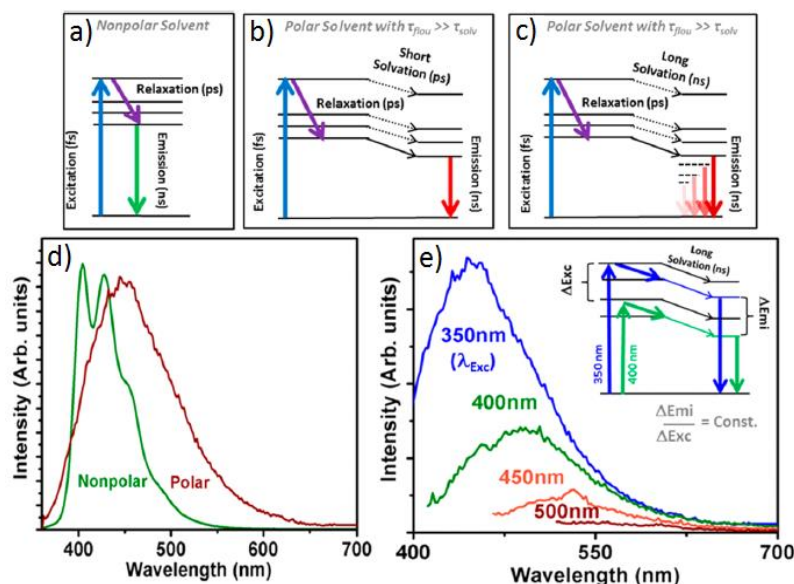
Kuva 32. Vesiliuoksessa olevan grafeenioksidin luminesenssispektrin riippuvuus viritysen energiasta. Viritysaallonpituus on kääntäen verrannollinen viritysen energiaan yhtälön  $\lambda = \frac{hc}{E}$  mukaisesti, missä  $\lambda$  on viritysaallonpituus,  $E$  on viritysen energia,  $h$  on Planckin vakio ja  $c$  on valonnopeus. Nuolet osoittavat käytetyn viritysen energian. Lisäkuvasssa on eksitaatiokartta.<sup>51</sup>



Kuva 33. Tutkittujen  $sp^2$ -hiilialueiden rakenne.  $D$  on alueen halkaisija. a) Elektronin sitoutumisenergia  $E_b$  hiilialueen halkaisijan funktiona.  $A_1$  ja  $\alpha_1$  ovat vakioita. Mustat pisteet ovat lasketut tulokset ja punainen viiva on eksponentiaalinen sovitus. b) Absorptiospektrin ensimmäisen sallitun siirtymän energia  $E_{ts}$   $1/D$ :n funktiona.  $A_2$  on vakio. Mustat pisteet ovat lasketut tulokset ja punainen viiva on suoran sovitus.<sup>51</sup>



Cushing *et al.*<sup>54</sup> ovat havainneet grafeenioksidin sinisen fluoresenssiipiikin paikan riippuvan viritysaallonpituudesta poolisessa liuotimessa. Viritysaallonpituuden kasvaessa piikki leventyy ja siirtyy kohti punaista. Tämän on arveltu aiheutuvan suuresta punareunavaikutuksesta (red-edge effect).<sup>60</sup> Poolittomassa liuotimessa fluoresenssi ei riipu viritysaallonpituudesta, koska virittyneet elektronit relaksoituvat vyön reunalle ennen kuin fluoresenssi alkaa. Poolisessa liuotimessa fluoresenssi prosessiin tulee kuitenkin ylimääräinen relaksaatiovaihe, jossa liuottimen dipoli pyörii vastaamaan virittyntä fluoroforia. Samalla virittyneen fluoroforin energia vähenee ja se fluoresoi alemmalla energiatasolta. Jos liuottimen dipolien järjestäytyminen kestää lähes yhtä kauan kuin fluoresenssin elinaika, emissioaallonpituus on ajasta ja viritysaallonpituudesta riippuvaa. Tätä kutsutaan punareunavaikutukseksi. Grafeenioksidilevyjen iso koko vaikuttaa liuottimen relaksaationopeuteen. Poolittomassa liuotimessa ei ole punareunavaikutusta ja fluoresenssi ei riipu viritysaallonpituudesta. Luminesenssi ei voi aiheutua  $sp^2$ -alueiden eri koosta, koska viritysaallonpituudesta riippuva emissio katoaa poolisessa liuotimessa 80 °C lämpötilassa, poolittomassa liuotimessa ja grafeenioksidin ollessa lasipinnalla. Fluoresenssimekanismi on kuvattu kuvassa 34.

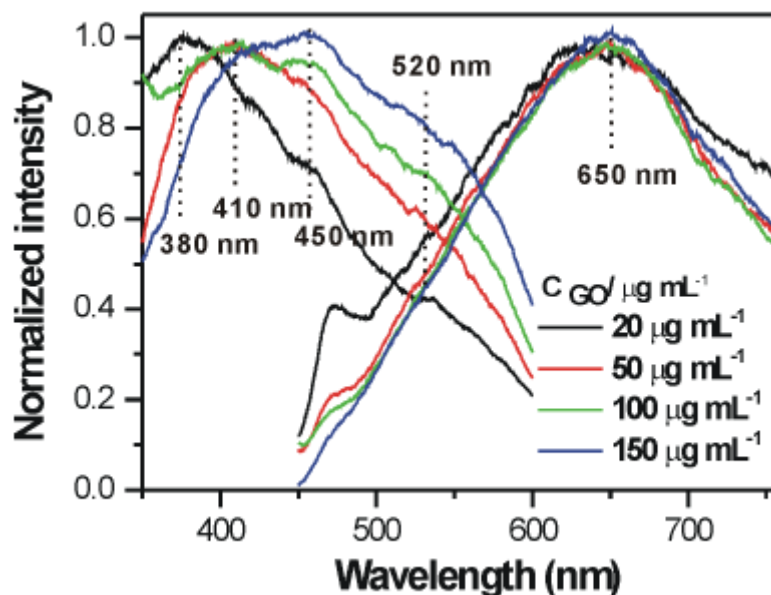


Kuva 34. a) Poolittomassa liuotimessa fluoresenssi prosessissa fluorofori ensin virittyy, sitten relaksoituu ja lopuksi emittoi. Kuvaan on merkitty eri vaiheiden aikaskaaloja. b) Poolisessa liuotimessa myös liuotin relaksoituu ja emissio siirtyy kohti punaista. Tavallisesti liuottimen relaksaatio on kuitenkin paljon nopeampi kuin fluoresenssin elinaika. c) Jos liuottimen relaksaatio kestää lähes yhtä kauan kuin fluoresenssin elinaika, emissio on ajasta riippuvaa. d) Grafeenioksidin fluoresenssispektri poolisessa (vesi) ja poolittomassa (pentaani,  $C_5H_{12}$ ) liuotimessa. Spektriä poolisessa liuotimessa on merkitty punaisella ja poolittomassa liuoksessa vihreällä. e) Grafeenioksidin fluoresenssispektrin viritysaallonpituusriippuvuus.<sup>54</sup>

Kaikissa tässä aluvussa esitellyissä tutkimuksissa luminesenssiipiikin on havaittu siirtyvän kohti punaista viritysaallonpituuden kasvaessa. Cushing *et al.*<sup>54</sup> ovat havainneet vain sinisen luminesenssiipiikin paikan riippuvan viritysaallonpituudesta. Muissa tässä aluvussa käsitellyissä tutkimuksissa ei ole havaittu kahta luminesenssiipiikkiä.

#### 4.1.4 Konsentraatioriippuvuus

Chen *et al.*<sup>46</sup> ovat tutkineet grafeenioksidin luminesenssin riippuvuutta konsentraatiosta ja havainneet, että maksimi-intensiteetin paikka ei muutu konsentraation muuttuessa. Eksitaatiospektri sen sijaan muuttuu konsentraation muuttuessa, kuten kuvasta 35 voidaan havaita. Emissiospektrissä voidaan havaita, että sininen piikki ilmestyy matalassa konsentraatiossa.

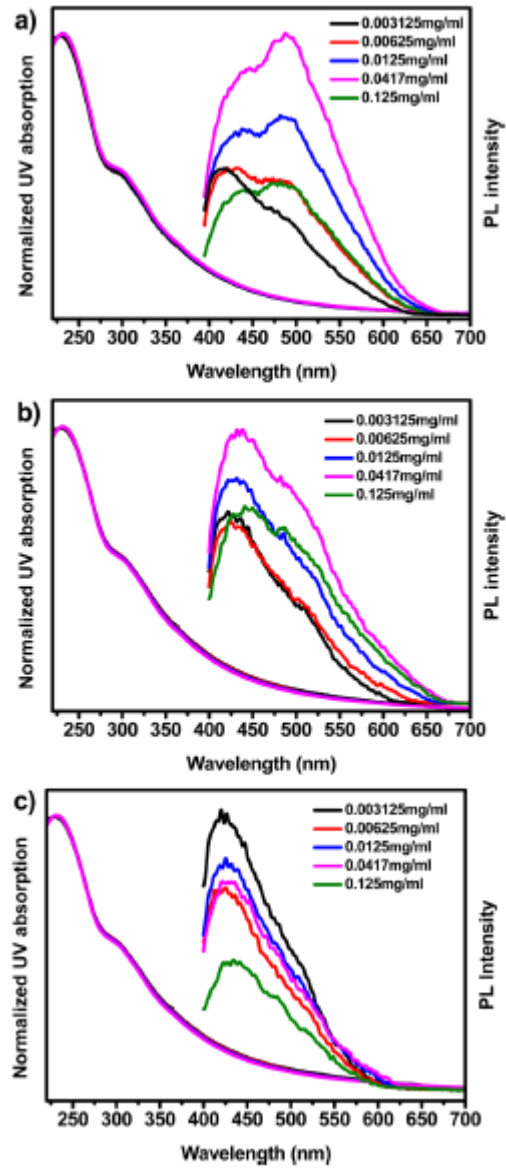


Kuva 35. Grafeenioksidin eksitaatiospektrin ja emissiospektrin riippuvuus konsentraatiosta. Eksitaatiospektri on oikealla ja emissiospektri vasemmalla.<sup>46</sup>

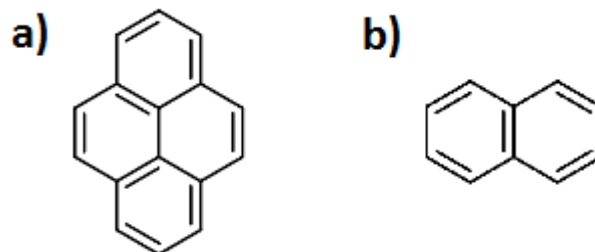
Zhang *et al.*<sup>58</sup> ovat havainneet emissiospektrin muodon riippuvan konsentraatiosta. Konsentraation kasvaessa emissiomaksimi siirtyy kohti punaista ja piikki levenee. Konsentraatioriippuvuus aiheutuu emittoitun säteilyn uudelleenabsorptiosta konsentraation ollessa korkea. Grafeenioksidin absorptio on suurempi UV-alueella ja sinisellä alueella, joten näillä alueilla uudelleenabsorptiota tapahtuu eniten. Sininen piikki näkyykin vain suhteellisen matalassa konsentraatiossa. Emissioaallonpituuden absorbanssin ollessa suurempi kuin 1 yli 90 % sinisestä emissiosta uudelleenabsorboituu. Absorptiospektrin ei ole havaittu riippuvan konsentraatiosta.



Du *et al.*<sup>35</sup> ovat tutkineet luminesenssispektrin konsentraatiiriippuvuutta eri pH-arvoilla. Luminesenssispektrejä eri konsentraatioissa on esitetty kuvassa 36. Uudelleenabsorptio pyrittiin poistamaan mittaamalla spektri 10 mm × 1 mm kyvetissä. Sininen piikki on voimakas alhaisessa konsentraatiossa ja pitkän aallonpituuden piikki korkeammassa konsentraatiossa erityisesti neutraaleissa ja happamissa olosuhteissa. Konsentraatiiriippuvuuden syyksi on ehdotettu eksimeerien muodostumista. Konsentraatiiriippuvuus muistuttaa monien polyaromaattisten yhdisteiden konsentraatiiriippuvuutta.<sup>61</sup> Näillä yhdisteillä lyhyemmän aallonpituuden luminesenssihiikki syntyy monomeerista ja laaja pidemmän aallonpituuden piikki eksimeeristä. Grafeenioksidin sp<sup>2</sup>-alueiden rakenne muistuttaa polyaromaattisten yhdisteiden, kuten pyreenin ja naftaliinin (kuva 37), rakenteita, joten pitkän aallonpituuden piikin voidaan olettaa johtuvan eksimeerin muodostumisesta myös grafeenioksidissa. Absorptiospektrin ei havaittu riippuvan pH:sta eikä konsentraatiosta, mikä tukee eksimeerin muodostumista. Konsentraatiiriippuvuus ei selity aiemmilla teorioilla, koska konsentraation ei pitäisi vaikuttaa sp<sup>2</sup>-alueiden kokoon, rakennevirheistä johtuviin tiloihin tai karboksyyli- ja hydroksyyli-ryhmien protonaatioon. Myös Vempati ja Uyar<sup>62</sup> ovat arvelleet, että grafeenioksidihukkasten yhteen kerääntymisellä on vaikutus luminesenssispektriin ja sitä ei ole vielä tarpeeksi tutkittu.



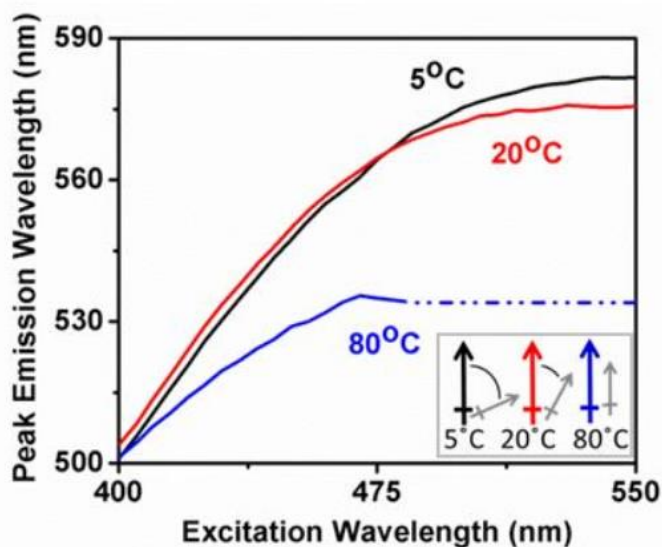
Kuva 36. Grafeenioksidin absorptiospektrin ja luminesenssispektrin riippuvuus konsentraatiosta eri pH-arvoilla. Viritysaallonpituus on 320 nm. a) pH on 2. b) pH on 7. c) pH on 12.<sup>35</sup>



Kuva 37. a) Pyreeni. b) Naftaliini.

#### 4.1.5 Lämpötilariippuvuus

Kochmann *et al.*<sup>45</sup> ovat tutkineet grafeenioksidin vesiliuoksen fluoresenssin riippuvuutta lämpötilasta ja havainneet sen vaikuttavan vain noin 2 % fluoresenssin intensiteettiin 20 °C:n ja 60 °C:n välissä. Kuten luvussa 4.1.3 todettiin, Cushing *et al.*<sup>54</sup> ovat havainneet punareunavaikutuksen katoavan 80 °C lämpötilassa. Korkeammassa lämpötilassa liuottimen relaksaatioaika lyhenee ja relaksaatio voi tapahtua ennen fluoresenssin alkua. Korkeassa lämpötilassa luminesenssi ei siis enää riipu viritysaallonpituudesta. Punareunavaikutuksen riippuvuutta lämpötilasta on kuvattu kuvassa 38.



Kuva 38. Punareunavaikutuksen riippuvuus lämpötilasta. Liuottimen dipolien asettuminen uuteen asentoon vie vähemmän aikaa korkeammassa lämpötilassa.<sup>54</sup>

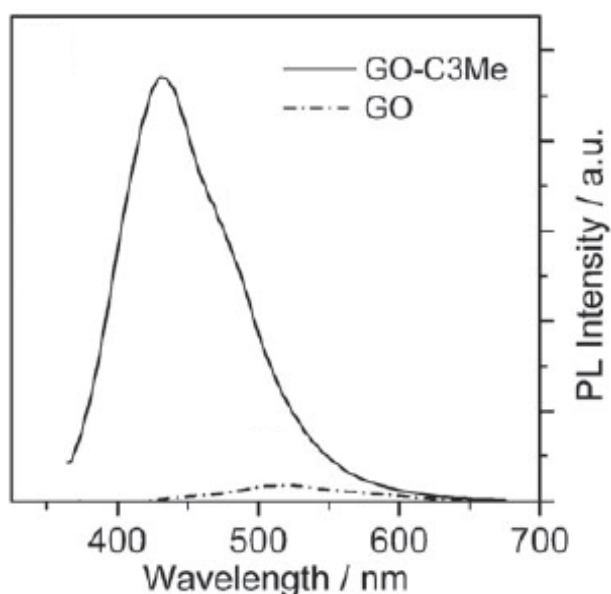
#### 4.1.6 Riippuvuus funktionaalisista ryhmistä

Grafeenioksidin luminesenssi riippuu sen pinnassa olevista funktionaalisista ryhmistä. Mei *et al.*<sup>36</sup> ovat havainneet muunnellulla Hummersin menetelmällä valmistetun, vesiliuoksessa olevan grafeenioksidin luminesenssin voimistuvan, jos se funktionalisoidaan alkyyliamiineilla, kuten n-bytyyliamiinilla eli 1-butaaniamiinilla (kuva 39). Luminesenssispektrin muuttuminen näkyy kuvassa 40. Kovalenttisen sidoksen syntyminen on vahvistettu IR-spektroskopiolla ja XPS:llä. IR-spektrissä amidin C=O-sidoksen venytyksen piikki ja C-N-C-ryhmän epäsymmetrisen venytyksen piikki ilmestyvät spektriin ja grafeenioksidin karboksyyli- ja epoksiryhmien piikit katoavat. Grafeenioksidin pinta passivoituu, kun alkyyliaminit reagoivat sen happea sisältävien funktionaalisten ryhmien kanssa. Epoksi- ja karboksyyli-ryhmät edistävät elektronien ja aukkojen säteilemätöntä rekombinaatiota, joten näiden ryhmien passivoinnin jälkeen

säteilemätön rekombinaatio vähenee ja luminesenssin kvanttisaanto paranee, mistä on kerrottu lisää luvussa 4.3.



Kuva 39. 1-butyyniamiini.



Kuva 40. Grafeenioksidin ja 1-butyyliamiinilla funktionalisoidun grafeenioksidin luminesenssispektrit. Viritysaallonpituutena on käytetty 350 nm ja näytteiden konsentraatio oli 18  $\mu\text{g/ml}$ .<sup>36</sup>

## 4.2 Luminesenssin elinaika

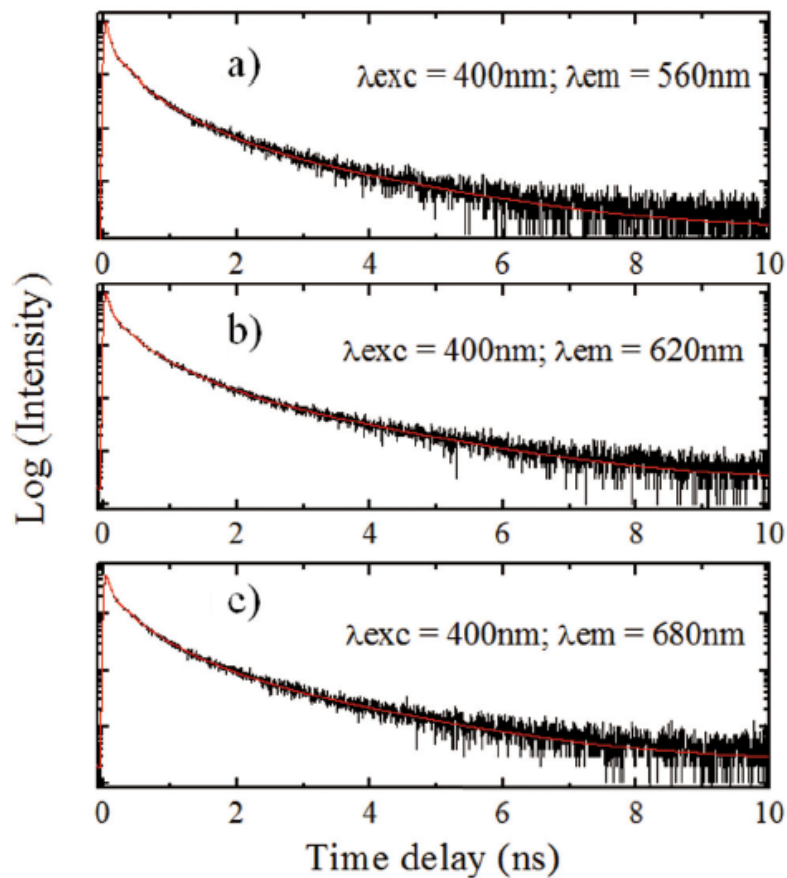
Luminesenssin elinaika on aika, jonka systeemi pysyy virittyneessä tilassa.<sup>63</sup> Fluoresenssin intensiteetti vaimenee yhtälön 1 mukaisesti

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau}, \quad (1)$$

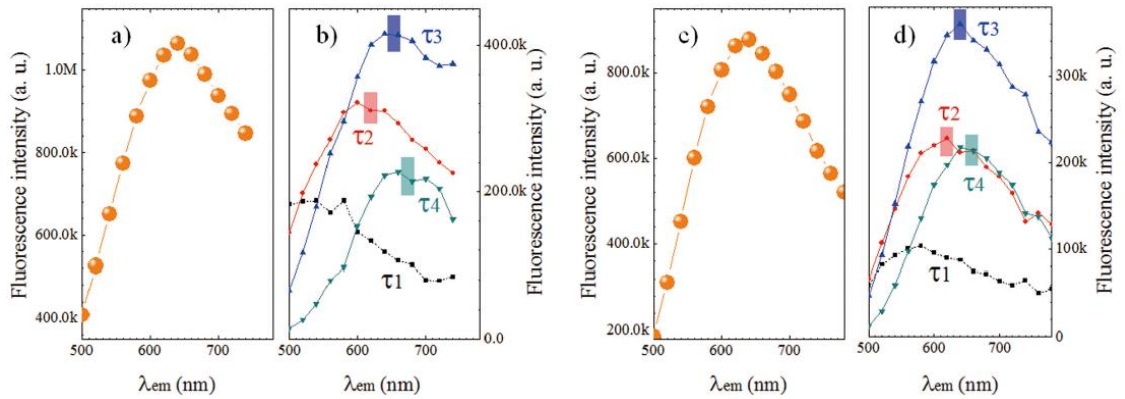
missä  $I(t)$  on intensiteetti ajan hetkellä  $t$ ,  $I_0$  on intensiteetti ajan hetkellä  $t = 0$  ja  $\tau$  on fluoresenssin elinaika. Fluoresenssin elinaikaa voidaan tutkia yksittäisfotonilaskennan (time-correlated single photon counting, TCSPC) avulla. Yksittäisfotonilaskennassa näyte viritetään valopulssilla ja fotonit havaitaan detektorilla. Yhtä laserpulssia kohden voidaan havaita korkeintaan yksi fotonit. Usean virituspulssin ja havaitun fotonin välisen aikaeron perusteella muodostetaan kuvaaja tietyllä aikavälillä havaittujen fotonien määrästä ajan funktiona. Kuvaaja kuvastaa fluoresenssin elinaikaa.

Shang *et al.*<sup>49</sup> ovat havainneet yksittäisfotonilaskentamittauksessa fluoresenssin elinajan jakautuvan neljään osatekijään. Kuvassa 41 on esitetty yksittäisfotonilaskennan kuvaajia

viritysaallonpituuden ollessa 400 nm. Tällöin elinajan osatekijät ovat  $\tau_1 = 30$  ps,  $\tau_2 = 140$  ps,  $\tau_3 = 510$  ps ja  $\tau_4 = 1680$  ps. Viritysaallonpituuden ollessa 480 nm elinajan osatekijät ovat  $\tau_1 = 35$  ps,  $\tau_2 = 145$  ps,  $\tau_3 = 540$  ps ja  $\tau_4 = 1780$  ps. Chien *et al.*<sup>48</sup> ovat mitanneet grafeenioksidin vesiliuoksen pitkän aallonpituuden luminesenssin keskimääräiseksi elinajaksi 600 ps viritysaallonpituuden ollessa 325 nm ja elinajan osatekijöiksi 200 ps, 500 ps ja 1400 ps, jotka vastaavat hyvin osatekijöitä  $\tau_2$ ,  $\tau_3$  ja  $\tau_4$ . Kuvassa 42 on esitetty elinajan eri osatekijöiden osuutta emissiospektreissä.  $\tau_2$ ,  $\tau_3$  ja  $\tau_4$  muodostavat suurimman osan emissiospektristä, kun emissioaallonpituus on suurempi kuin 600 nm.

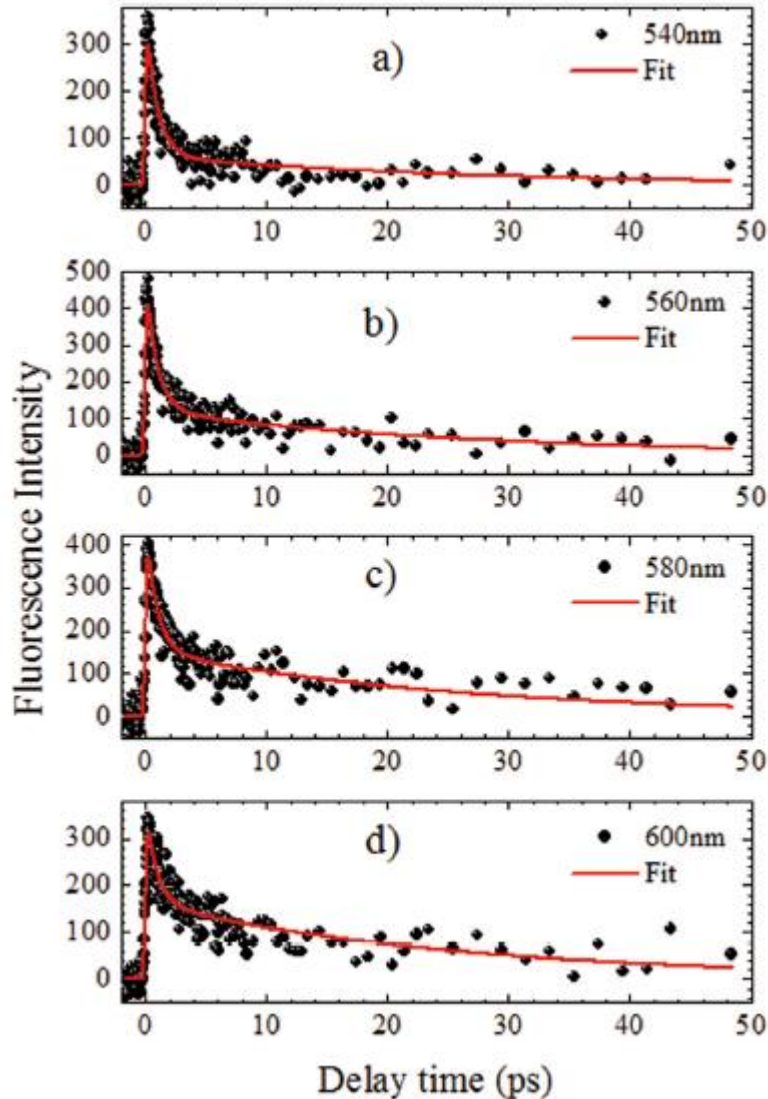


Kuva 41. Grafeenioksidin fluoresenssin vaimeneminen viritysaallonpituuden ollessa 400 nm. Emissioaallonpituus on a) 560 nm, b) 620 nm ja c) 680 nm.<sup>49</sup>



Kuva 42. a) Fluoresenssiemissiospektri viritysaallonpituuden ollessa 400 nm. b) Elinajan eri osatekijöiden osuus kuvan a) emissiospektrissä. c) Fluoresenssiemissiospektri viritysaallonpituuden ollessa 480 nm. d) Elinajan eri osatekijöiden osuus kuvan c) emissiospektrissä.  $\tau_1$  on kuvattu mustalla viivalla,  $\tau_2$  punaisella,  $\tau_3$  sinisellä ja  $\tau_4$  vihreällä.<sup>49</sup>

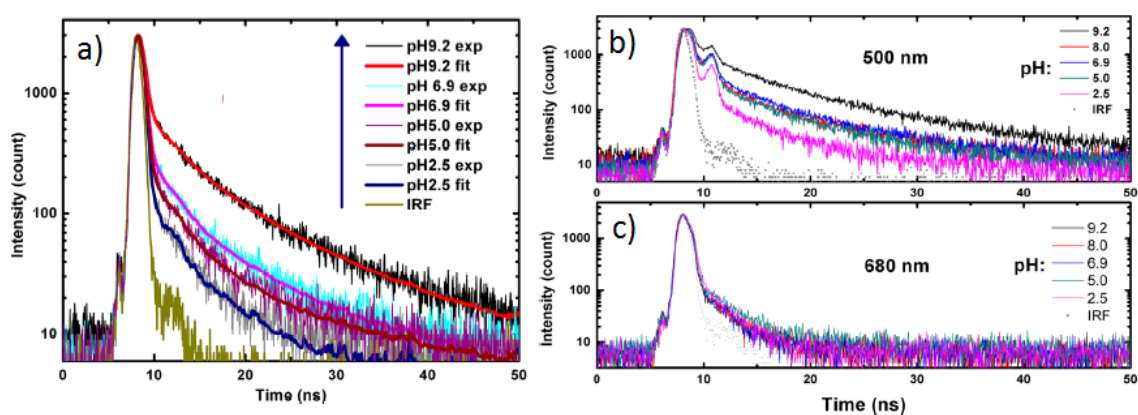
Fluoresenssin elinaikaa on tutkittu myös femtosekuntifluoresenssimittauksella.<sup>49</sup> Siinä fluoresenssisignaali ja toinen lyhyt valopulssi ohjataan kiteen läpi, jolloin havaitaan uusi signaali lyhyemmällä aallonpituudella.<sup>63</sup> Syntyneen signaalin intensiteetti mitataan valopulssin viiveajan funktiona, jolloin nähdään ajasta riippuva intensiteetin vaimeneminen. Kuvassa 43 näkyy femtosekuntifluoresenssimittauksen tuloksia. 50 ps asti fluoresenssin elinajan tärkeimmät osatekijät ovat  $\tau_0 = 0,9$  ps ja  $\tau_1 = 26$  ps, joka vastaa hyvin yksittäisfotonilaskennan tulosta. Eri osatekijöiden fluoresenssi syntyy eri lokalisoituneilta tiloilta, jotka on merkitty punaisina pisteinä kuvaan 31 b).



Kuva 43. Femtosekuntifluoresenssimittauksen tuloksia viritysaallonpituuden ollessa 400 nm. a) Emissioaallonpituus on 540 nm. b) Emissioaallonpituus on 560 nm. c) Emissioaallonpituus on 540 nm. d) Emissioaallonpituus on 540 nm.<sup>49</sup>

Zhang *et al.*<sup>58</sup> ovat tutkineet erikseen sinisen ja pitkän aallonpituuden fluoresenssin elinaikaa. Fluoresenssin vaimeneminen 470 nm aallonpituudelle eli siniselle fluoresenssille eri pH-arvoissa on kuvattu kuvassa 44 a). Kun pH kasvaa, fluoresenssin elinaika pitenee. Emäksisen liuoksen fluoresenssin elinaika on pidempi, koska grafeenioksidi deprotonoituu korkeassa pH:ssa. Sinisen fluoresenssin elinajan on havaittu koostuvan kolmesta tekijästä, jotka ovat  $\tau_1 = 0,20$  ns,  $\tau_2 = 2,5$  ns ja  $\tau_3 = 9,2$  ns. Osatekijää  $\tau_1$  vastaava luminesenssi syntyy protonoituneen grafeenioksidin  $n-\pi^*$ -siirtymästä ja  $\tau_2$ :ta ja  $\tau_3$ :a vastaava deprotonoituneen ja neutraalin grafeenioksidin  $\pi-\pi^*$ -siirtymästä. Fluoresenssin vaimeneminen 680 nm aallonpituudelle eli pitkän aallonpituuden fluoresenssille eri pH-arvoissa on kuvattu kuvassa 44 c). Pitkän aallonpituuden

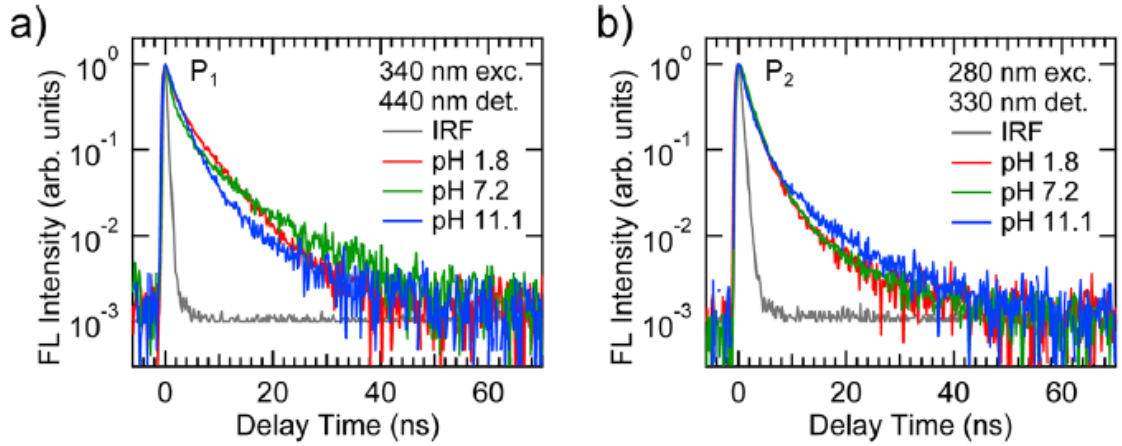
fluoresenssin elinaika koostuu kahdesta osatekijästä,  $\tau_1 = 0,21$  ns,  $\tau_2 = 2,1$  ns, eikä fluoresenssin vaimeneminen riipu lähes olleenkaan pH:sta. Pitkän aallonpituuden fluoroforit sisältävät siis vähemmän pH:sta riippuvaisia C=O-, COOH- ja OH-ryhmiä. Osatekijöitä vastaava luminesenssi syntyy  $\pi$ - $\pi^*$ -siirtymästä. Kun fluoresenssin vaimenemista on tutkittu 500 nm aallonpituudella ja sen lähellä, fluoresenssin on havaittu ensin vaimenevan 10,7 ns asti, sitten intensiteetin on havaittu nousevan ja tämän jälkeen vaimenevan jälleen (kuva 44 b)). Prosessissa syntyy siis uusi emittoiva fluorofori, jonka elinaika on 0,53 ns pH:n ollessa 2,5. Kun pH nousee, intensiteetti laskee ja uuden fluoroforin fluoresenssin vaimeneminen hidastuu.



Kuva 44. a) Grafeenioksidin fluoresenssin vaimeneminen 470 nm aallonpituudella eri pH-arvoissa. b) Fluoresenssin vaimeneminen 500 nm aallonpituudella eri pH-arvoissa. c) Fluoresenssin vaimeneminen 680 nm aallonpituudella eri pH-arvoissa. Liuoksen konsentraatio oli 0,024 mg/ml ja viritysaallonpituus 379 nm. IRF on instrumenttivastefunktio (instrumental response function) eli laitteiston havaitsemisraja.<sup>58</sup>

Kozawa *et al.*<sup>57</sup> ovat tutkineet sinisen luminesenssi- ja UV-piikin elinaikaa yksittäisfotonilaskennalla. Fluoresenssin vaimeneminen 440 nm (sininen piikki) ja 330 nm (UV-piikki) aallonpituudelle eri pH-arvoissa on esitetty kuvassa 45. Sinisen piikin keskimääräinen elinaika on 8–13 ns ja UV-piikin 6–8 ns. Elinajat ovat samassa mittakaavassa kuin aromaattisten happeen sitoutuneiden yhdisteiden, mikä tukee luvussa 4.1.2 esitettyä mekanismia. Fluoresenssi syntyy siis  $sp^2$ -alueista, joihin on sitoutunut erilaisia happea sisältäviä ryhmiä.





Kuva 45. a) Grafeenioksidin fluoresenssin vaimeneminen 440 nm aallonpituudelle eri pH-arvoissa. Viritysaallonpituus on 340 nm. b) Fluoresenssin vaimeneminen 330 nm aallonpituudelle eri pH-arvoissa. Viritysaallonpituus on 280 nm. IRF on instrumenttivastefunktio.<sup>57</sup>

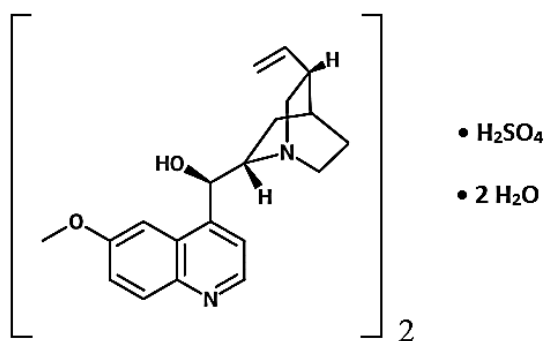
### 4.3 Luminesenssin kvanttisaanto

Kvanttisaanto tarkoittaa emittoitujen fotonien suhdetta absorboituihin fotoneihin, eli se kuvaa fluoresenssiprosessin tehokkuutta.<sup>63</sup> Kvanttisaanto voidaan selvittää vertaamalla tutkittavaa näytettä standardiin, jonka kvanttisaanto tunnetaan. Standardien kvanttisaannot eivät riipu lähes ollenkaan viritysaallonpituudesta. Kvanttisaanto voidaan laskea kaavalla 2

$$Q = Q_R \frac{I}{I_R} \frac{OD_R}{OD} \frac{n^2}{n_R^2}, \quad (2)$$

missä  $Q$  on kvanttisaanto,  $I$  on intensiteetti,  $OD$  on optinen tiheys,  $n$  on taitekerroin ja alaindeksi  $R$  on vertailustandardi.

Grafeenioksidin kvanttisaanto on yleisesti matala, koska sen pinnalla olevat erilaiset happea sisältävät funktionaaliset ryhmät edistävät elektronien ja aukkojen säteilemätöntä rekombinaatiota.<sup>36, 41</sup> Qian *et al.*<sup>42</sup> ovat mitanneet kahden suuremmista grafeenioksidin levyistä koostuvan näytteen ja yhden pienemmistä grafeenioksidin paloista koostuvan näytteen fluoresenssin kvanttisaannot. Grafeenioksidinanolevynäytteiden kvanttisaannot ovat 0,68 % ja 0,47 %. Grafeenioksidinanopalanäytteen kvanttisaanto on 0,28 %. Kvanttisaannot on mitattu käyttäen standardina kiniinisulfaattia (kuva 46), jonka kvanttisaanto on 54 % 350 nm viritysaallonpituudella.<sup>36</sup> Viritysaallonpituutena on käytetty 330 nm ja 365 nm suurempia levyjä sisältävälle näytteille ja 365 nm pienempiä paloja sisältävälle näytteelle. Nanolevynäytteiden emissioaallonpituudet ovat 350–650 nm ja 380–670 nm ja nanopalanäytteen 380–690 nm.



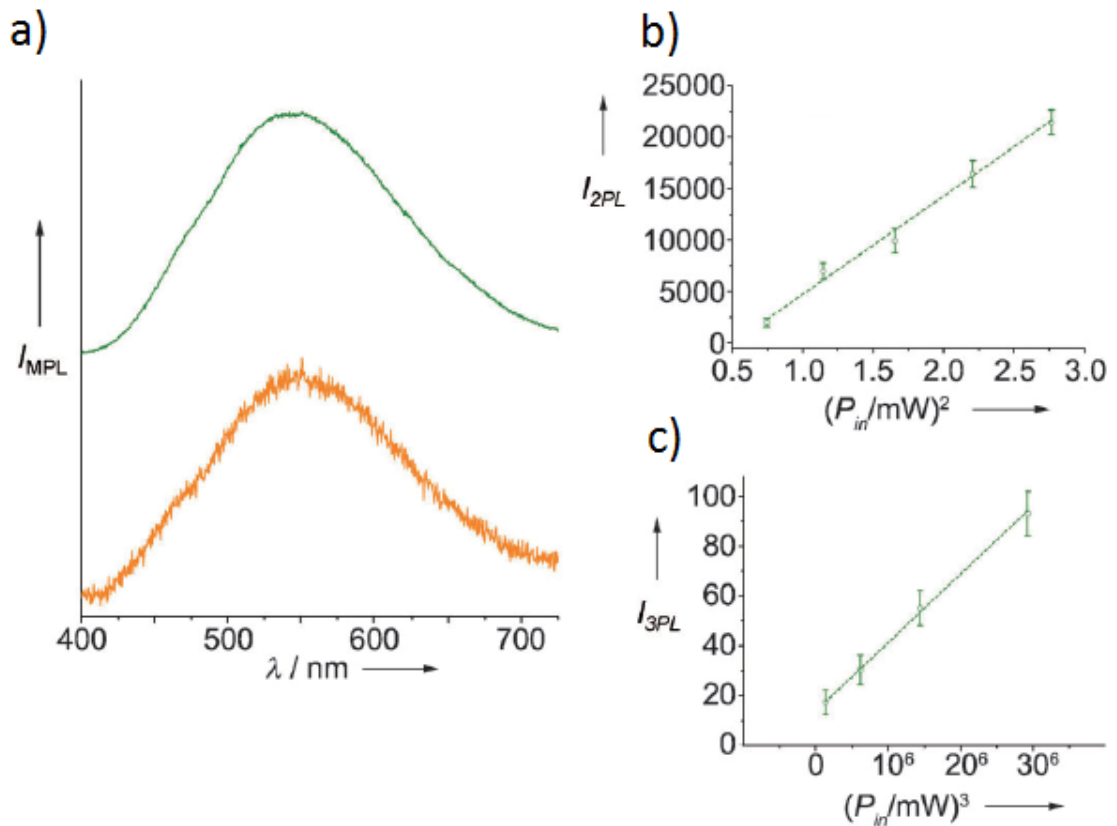
Kuva 46. Kiniinisulfaatti.

Myös Dong *et al.*<sup>41</sup> sekä Mei *et al.*<sup>36</sup> ovat käyttäneet kiniinisulfaattia standardina. Dong *et al.* ovat saaneet grafeenioksidin luminesenssin kvanttisaannoksi 2,2 % käyttäen 365 nm viritysaallonpituutta ja Mei *et al.* 0,02 % käyttäen 350 nm. Molemmissa tutkimuksissa kvanttisaanto parani, kun grafeenioksidin pinta passivoitiin. Dong *et al.* pelkistivät grafeenioksidin NaBH<sub>4</sub>:llä ja kvanttisaanto parani 3,9 %:iin. Mei *et al.* käyttivät pelkistämiseen alkyylimiamiineja ja saivat kvanttisaannon paranemaan jopa 12,8 %:iin. Kuvassa 40 on esitetty luminesenssi intensiteetin paraneminen funktionalisoinnin jälkeen.

#### 4.4 Usean fotonin luminesenssi

Qian *et al.*<sup>43</sup> ovat havainneet kahden fotonin ja kolmen fotonin aiheuttaman fluoresenssin vesiliuoksessa oleville grafeenioksidihiuksille, kun niitä viritettiin femtosekuntilaserilla. Muunnellulla Hummersin menetelmällä valmistetut grafeenioksidihiuksat on karakterisoitu TEM- ja AFM-kuvien perusteella yksikerroksisiksi ja 40 nm kokoisiksi. Liuoksen konsentraatio oli 0,05 mg/ml. Yhden fotonin luminesenssi on havaittu 550 nm kohdalla viritysaallonpituuden ollessa 405 nm. Kaksifotoniviritykseen on käytetty pulssilaseria, jonka aallonpituus oli 810 nm, pulssin pituus 150 fs ja toistotaajuus 80 MHz. Kolmefotoniviritykseen on käytetty pulssilaseria, jonka aallonpituus oli 1280 nm, pulssin pituus 100 fs ja toistotaajuus 80 MHz. Kahden ja kolmen fotonin luminesenssi on havaittu 550 nm kohdalla kuvan 47 mukaisesti. Niillä on samanlainen muoto kuin yhden fotonin luminesenssillä. Kahden ja kolmen fotonin osallistuminen luminesenssiin on vahvistettu mittaamalla emissiointensiteetti useilla eri tehoilla. Kahden fotonin emission intensiteetti on suoraan verrannollinen virityksintensiteetin neliöön kuvan 47 b) mukaisesti. Kolmen fotonin

emission intensiteetti on suoraan verrannollinen virityksintensiteetin kuutioon kuvan 47 c) mukaisesti.



Kuva 47. a) Grafeenioksidin usean fotonin luminesenssispektri. Kahden fotonin luminesenssispektri on kuvattu vihreänä ja sen viritykseen on käytetty 810 nm, 150 fs pulssilaseria 80 MHz taajuudella. Kolmen fotonin luminesenssispektri on merkitty oranssina ja sen viritykseen on käytetty 1280 nm, 100 fs pulssilaseria 80 MHz taajuudella. b) Kahden fotonin emission intensiteetti riippuvuus virityksintensiteetistä. c) Kolmen fotonin emission intensiteetti riippuvuus virityksintensiteetistä.<sup>43</sup>

#### 4.5 Luminesenssin sovelluskohteet

Grafeenikvanttipisteet sopivat hyvin kuvantamiseen niiden vähäisen myrkyllisyyden, hyvän valostabiilisuuden ja vesiliukoisuuden ansiosta.<sup>64</sup> Sun *et al.*<sup>47</sup> ovat käyttäneet pienten grafeenioksidihitaleiden luminesenssia solukuvantamisessa. Grafeenioksidi funktionalisoitiin polyetyleeniglykolilla ( $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ ), jotta se olisi stabiilimpi vesiliuoksessa. Qian *et al.*<sup>43</sup> ovat hyödyntäneet polyetyleeniglykolilla funktionalisoidun grafeenioksidin kahden fotonin luminesenssia HeLa-solujen kuvantamisessa. Luminesenssin avulla pystyttiin myös havaitsemaan funktionalisoidun grafeenioksidin kulkeminen hiiren verisuonissa, kun niihin oli infektoitu sitä.

## **KOKEELLINEN OSA**

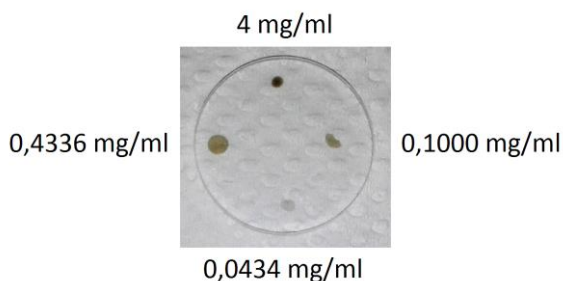
### **5 TYÖN TARKOITUS**

Työn tavoite oli havaita luminesenssia kaksifotonihapetetusta grafeenista.<sup>65</sup> Luminesenssia voitaisiin hyödyntää erilaisissa sovelluksissa, kuten näytön valmistamisessa. Näyttö voitaisiin valmistaa grafeenista ja siihen saataisiin kuva, jos grafeenia hapetettaisiin osittain ja saataisiin luminoimaan halutusti elektroluminesenssin avulla. Luminesenssi antaa myös perustietoa kaksifotonihapetetusta grafeenioksidista ja sen rakenteesta. Kaksifotonihapetetun grafeenin luminesenssia ei ole tutkittu aiemmissä tutkimuksissa.

### **6 MENETELMÄT**

#### **6.1 Näytteiden valmistaminen**

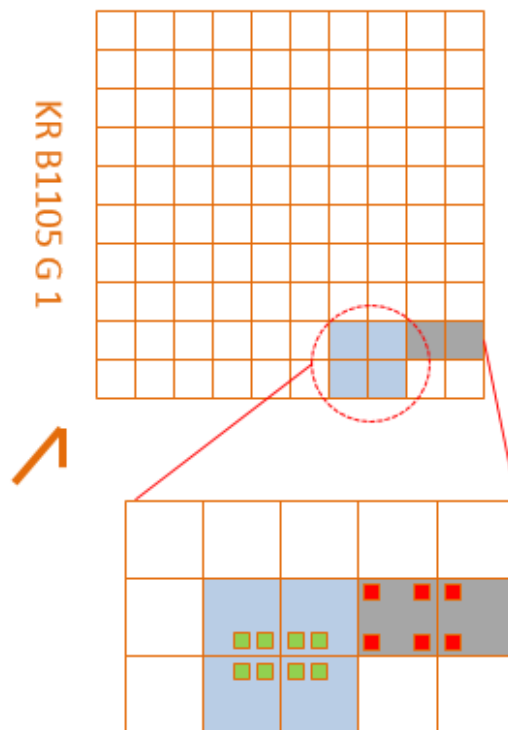
Valmistettiin 0,4 mg/ml grafeenioksidiliuos ottamalla 542 µl kaupallista (Graphenea) 4 mg/ml grafeenioksidiliuosta ja laimentamalla 5 ml:aan ionivaihdetulla vedellä 5 ml mittapullossa. Valmistettiin 0,1 mg/ml, 0,04 mg/ml, 0,02 mg/ml, 0,005 mg/ml ja 0,003 mg/ml liuokset ottamalla 1153 µl, 500 µl, 173 µl, 58 µl ja 29 µl 0,4 mg/ml liuosta ja laimentamalla 5 ml:aan ionivaihdetulla vedellä 5 ml mittapullossa. Kuivatut näytteet valmistettiin pipetoimalla tipat 4 mg/ml, 0,4 mg/ml, 0,1 mg/ml ja 0,04 mg/ml grafeenioksidiliuoksia lasilevyille ja antamalla tippojen kuivua. Kuivattuja näytteitä valmistettiin myös pipetoimalla 4 mg/ml, 0,4 mg/ml, 0,1 mg/ml ja 0,04 mg/ml grafeenioksidiliuoksia kalsiumfluoridialustalle (CaF<sub>2</sub>) kuivumaan vetokaappiin (kuva 48). Kuivatut näytteet olivat monikerroksista grafeenioksidia, koska pisteet pystyttiin näkemään ilman apuvälineitä.



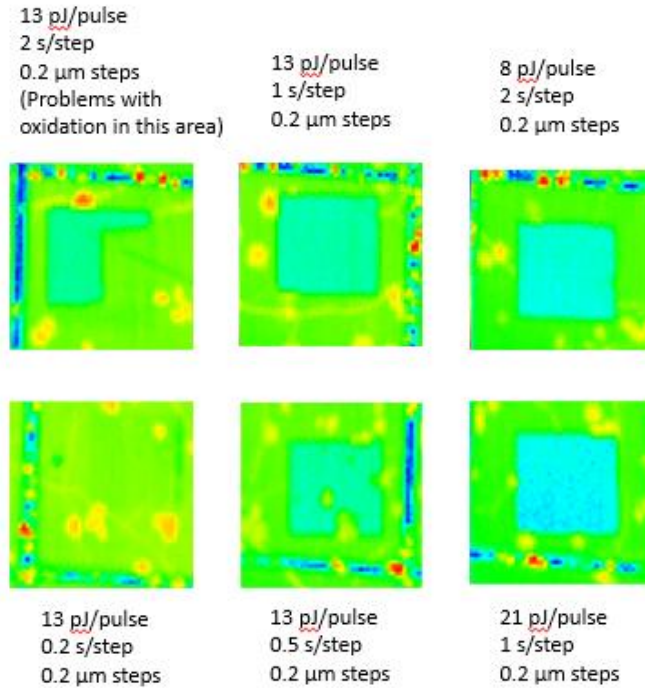
Kuva 48. Kuivuneet grafeenioksiditipat kalsiumfluoridin päällä.

Työssä tutkittiin myös kaksifotonihapetettua grafeenia.<sup>65</sup> Näyte koostui piialustasta, jonka päällä on piidioksidikerros SiO<sub>2</sub>. Piidioksidin päällä olevaan yksikerroksiseen

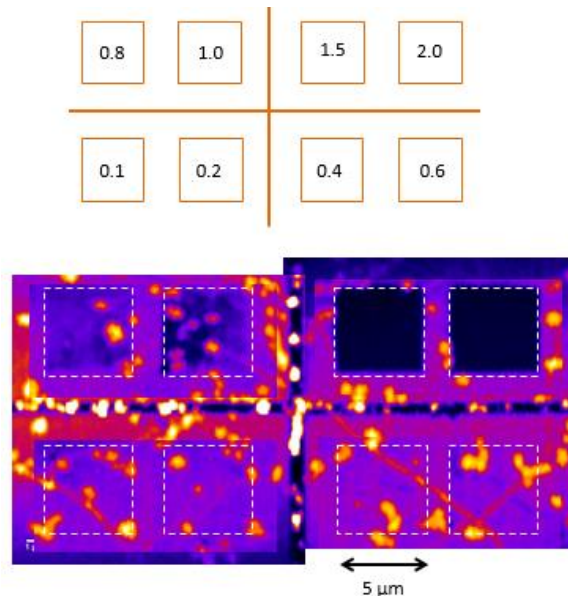
grafeenikerrokseen oli hapetettu lasersäteilytyksen avulla kuusi  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  kokoista aluetta näytteen alueelle 1. Näytteen kaavakuva on kuvassa 49. Näytteessä oli metalliruudukko, jonka avulla hapetetut kohdat oli helpompi löytää. Ruudukon neliöt olivat kooltaan  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ . Hapetuksessa oli käytetty eri pulssienergioita ja hapetusaikoja sekä  $0,2 \mu\text{m}$  askelväliä. Hapetusparametrit näkyvät kuvassa 50. Samaan grafeeninäytteeseen hapetettiin myöhemmin lisää grafeenioksidialueita alueelle 2. Näissä hapetuksissa pulssienergia oli pidetty vakiona,  $13 \text{ pJ/pulssi}$ , ja vain hapetusaikoja oli muunneltu. Hapetusaikoja oli vaihdeltu  $0,1 \text{ s}$  ja  $2,0 \text{ s}$  välillä, ja askelväli oli  $0,2 \mu\text{m}$ . Eri grafeenioksidialueiden hapetusajat on merkitty kuvaan 51.



Kuva 49. Kaksifotonihapetetun grafeeninäytteen kaavakuva. Alue 1 on merkitty kuvaan tummemman harmaana alueena ja sen hapetusalueet on merkitty kuvaan punaisina neliöinä. Alue 2 on merkitty vaaleamman harmaana alueena ja sen hapetusalueet on merkitty vihreinä neliöinä. Kuvan on tehnyt Jukka Aumanen.



Kuva 50. Alueen 1 hapetuksessa käytetyt parametrit. Kuva on muodostettu mittaamalla koherenttia anti-Stokes-Raman-sirontaa (coherent anti-Stokes Raman scattering, CARS) grafeenin pinnalta. Näytteen pinnalle kohdistettiin hapettomissa olosuhteissa kaksi femtosekuntipulssia mikroskooppiobjektiivin läpi, ja syntynyt signaali kerättiin saman objektiivin läpi. Mittauksessa käytettiin 200 nm askelväliä. CARS-signaalin suuruus kasvaa järjestyksessä sininen-vihreä-keltainen-punainen. CARS-mittaukset ja kuvan on tehnyt Jukka Aumanen.



Kuva 51. Alueen 2 hapetusajat. Ajat on ilmoitettu sekunteina. Kuva on muodostettu mittaamalla CARS-signaalia grafeenin pinnalta samoin kuin muodostettaessa kuvaa 50. CARS-signaalin suuruus kasvaa järjestyksessä musta-tummanvioletti-vaaleanvioletti-keltainen. Kuva on muodostettu useasta mittauksesta. CARS-mittaukset ja kuvan on tehnyt Jukka Aumanen.

## **6.2 Mittaukset**

### **6.2.1 Grafeenioksidin absorptio- ja luminesenssimittaukset**

Mitattiin laimennettujen näytteiden ja ionivaihdetun veden absorptiospektrit muovikyvetissä Perkin Elmer precisely Lambda 850 UV/VIS -spektrometrillä aallonpituusalueella 300–895 nm. Mitattiin myös laimennettujen näytteiden ja veden luminesenssispektrit Perkin Elmer instruments LS 55 -luminesenssispektrometrillä. Viritysaallonpituuden arvoina käytettiin 300 nm, 350 nm ja 450 nm, ja emission ja virituksen spektraalinen leveys oli 5,0 nm. Spektraaliseksi leveydeksi muutettiin 10,0 nm, ja tehtiin mittauksia käyttäen viritysaallonpituuksina 350 nm, 450 nm, 500 nm, 550 nm ja 600 nm. Lasilevyn päällä kuivatuista näytteistä mitattiin luminesenssispektrejä useilla eri asetuksilla, mutta näytteistä ei havaittu luminesenssia.

### **6.2.2 Grafeenioksidin luminesenssimittaukset Raman-laitteistolla**

Luminesenssia tutkittiin myös tekemällä Raman-mittauksia Jyväskylän yliopiston Nanotiedekeskuksen Ramanlaitteistolla. Säteilylähteenä käytettiin 532 nm laseria ja 633 nm laseria. Lasersäde ohjattiin objektiivin avulla näytteeseen. Sironnut säteily ja luminesenssi havaittiin Acton Research corporation, SpectraPro 2500i:, 0,500m Imaging Triple Grating -spektrograafilla ja Andor Newton EM DU971N-BV -spektroskopiakameralla. Spektrograafin hilana käytettiin 600 g/mm hilaa. Mittausohjelmana käytettiin Andor SOLIS for Spectroscopy: CCD-06273 -ohjelmaa.

Kaupallisen 4 mg/ml grafeenioksidiliuoksen ja ionivaihdetun veden spektrit mitattiin 532 nm laserilla muovikyvetissä. Mittausaika oli 1 s, spektrograafin raon leveys oli 100  $\mu\text{m}$  ja laserin teho 1,00 mW. Lasilevyn päälle kuivuneiden grafeenioksidinäytteiden spektrit mitattiin samoilla asetuksilla. Grafeenioksidiliuosten spektrejä mitattiin myös 633 nm laserilla kvartsikyvetissä. Mittausaika oli 1 s  $\times$  20 mittausta, ja spektrograafin raon leveys oli 200  $\mu\text{m}$ . Kalsiumfluoridin päällä kuivatuista näytteistä ja kalsiumfluoriditaustasta tehtiin mittauksia 1 s  $\times$  100 mittaussajalla 532 nm ja 633 nm laserilla. Spektrograafin raon leveys oli 200  $\mu\text{m}$ .

### **6.2.3 Kaksifotonihapetetun grafeenin luminesenssimittaukset Raman-laitteistolla**

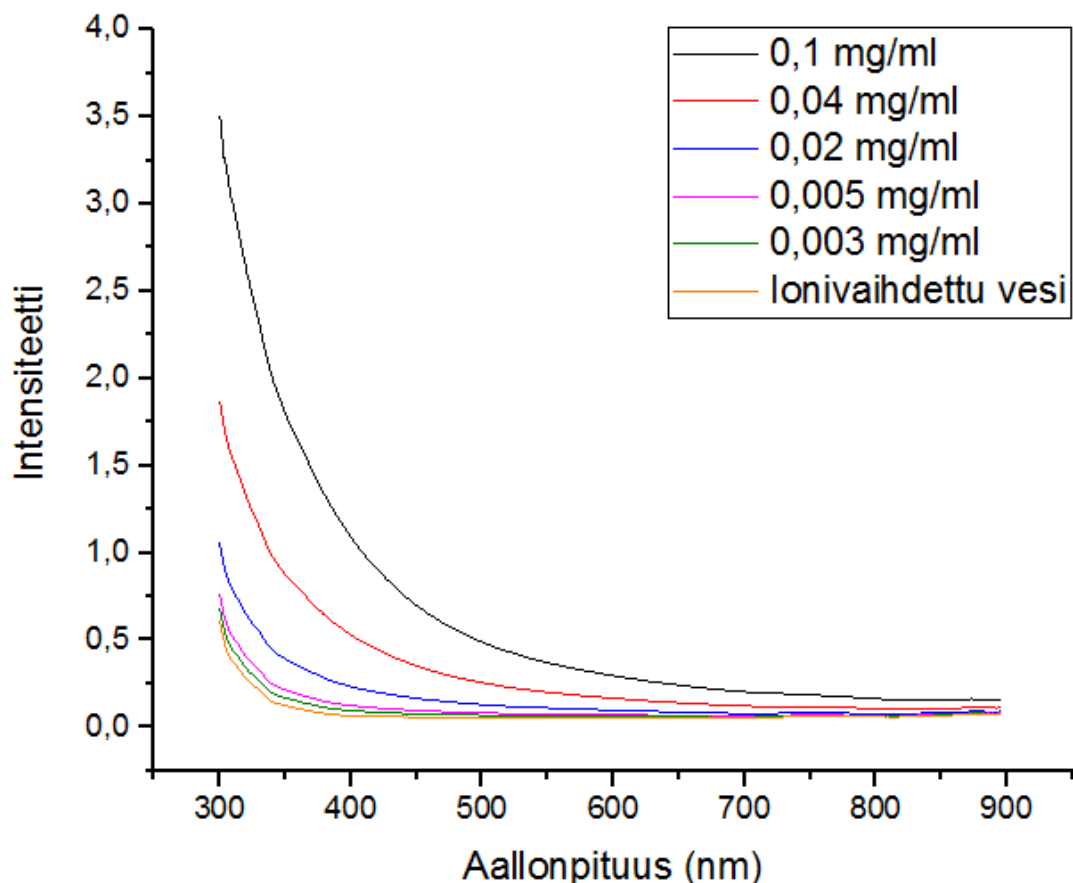
Kaksifotonihapetetun grafeenin kuvantamisessa käytettiin 532 nm laseria. Mittausohjelmana käytettiin RamanMicroscope with AttoCube 1.0.4 -ohjelmaa. Näyte

asetettiin piezo-tasolle ja sen sijaintia muunneltiin ohjelman avulla. Spektrograafin raon leveys oli 200  $\mu\text{m}$ . Mittauksia tehtiin aluksi useilla eri asetuksilla alueelta 1: 1 s ja 3 s mittausajoilla, 1  $\mu\text{m}$  ja 0,5  $\mu\text{m}$  välein, 20  $\times$  20  $\mu\text{m}^2$  ja 40  $\times$  40  $\mu\text{m}^2$  alueilta, spektrin keskikohta vaihteli 600 nm ja 830 nm välillä. Tehtiin myös pidempiä mittauksia, joissa mittausaika oli 3 s  $\times$  10 mittausta, mittaukset tehtiin 0,5  $\mu\text{m}$  välein ja tutkittava alue oli kooltaan 20  $\times$  20  $\mu\text{m}^2$ . Aluetta 2 kuvannettiin hieman lyhyemmällä mittausajalla, 3 s  $\times$  2 mittausta. Mittaukset tehtiin 1,0  $\mu\text{m}$  välein, ja tutkittava alue oli kooltaan 30  $\times$  40  $\mu\text{m}^2$ . Spektrin keskikohtaa muunneltiin 570 nm ja 760 nm välillä.

## 7 TULOKSET

### 7.1 Grafeenioksidin absorptio- ja luminesenssimittaukset

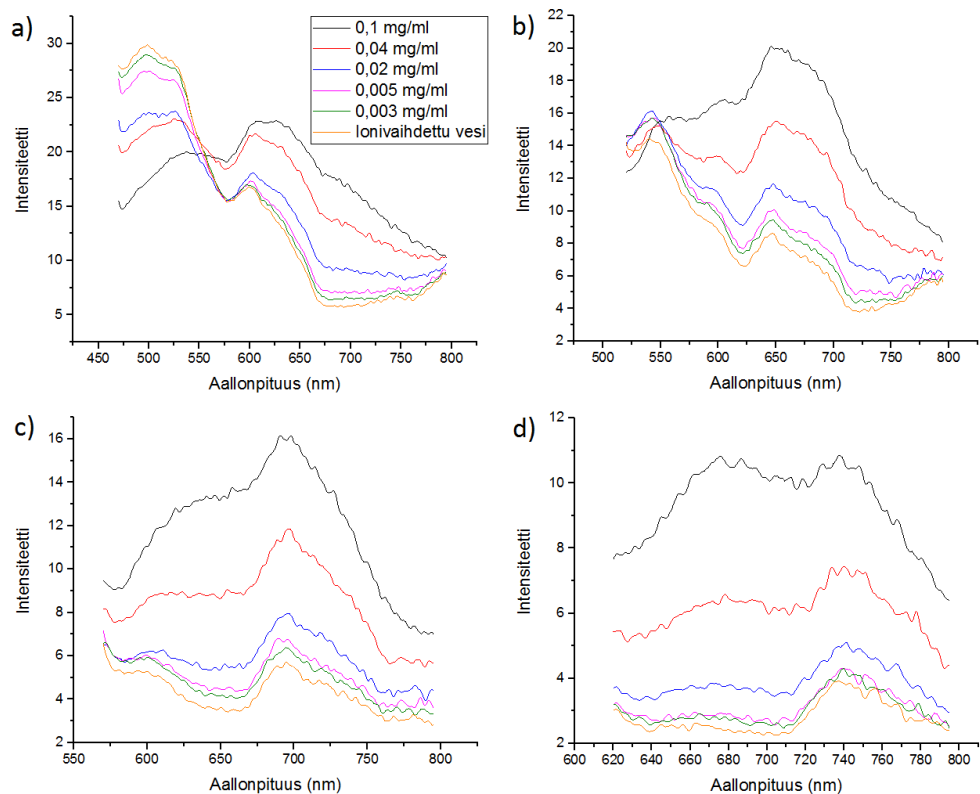
Grafeenioksidiliuosten ja ionivaihdetun veden absorptiospektrit on esitetty kuvassa 52. Grafeenioksidin absorptiospektri vastaa suhteellisen hyvin aiemmissä tutkimuksissa mitattuja absorptiospektrejä (kuva 24). Kaikki kuvaajat nousevat alle 350 nm aallonpituuksilla, koska käytetty muovikyvetti absorboi tällä alueella.



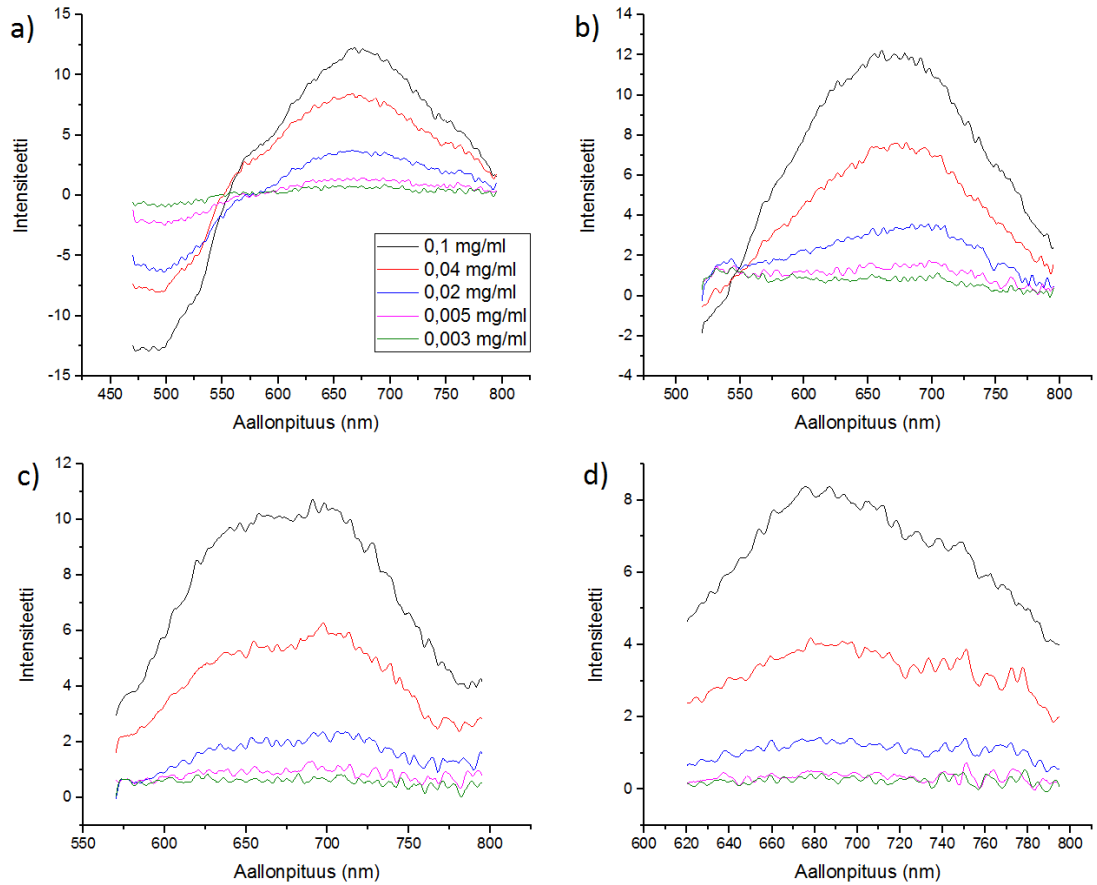
Kuva 52. Grafeenioksidiliuosten ja ionivaihdetun veden absorptiospektrit.



Kuvassa 53 on esitetty 450 nm, 500 nm, 550 nm ja 600 nm viritysaallonpituudella mitattujen grafeenioksidiliuosten ja ionivaihdetun veden luminesenssispektrit. Mittauksissa on käytetty 10 nm emission ja virityksen spektraalista leveyttä. Vesi aiheuttaa spektrille taustaa erityisesti 450 nm ja 500 nm aallonpituudella viritetyissä mittauksissa. Molemmissa mittauksissa veden spektrin intensiteetti on aluksi suuri ja laskee kohti pidempiä aallonpituuksia. Tislattun veden on aiemmissa tutkimuksissa havaittu luminoivan, ja koska grafeenioksidinäytteiden luminesenssi on heikkoa, myös veden luminesenssi havaitaan mittauksissa.<sup>66</sup> Aallonpituudella 450 nm viritetyssä spektrissä voidaan havaita voimakas vedestä aiheutuva piikki noin 500 nm kohdalla. Kirjallisuuden mukaan veden Raman-piikki havaitaan 530 nm kohdalla viritysaallonpituuden ollessa 450 nm.<sup>67</sup> Piikin kohta ei vastaa Raman-piikin kirjallisuusarvoa, mutta se on kuitenkin samalla alueella. Aallonpituudella 300 nm ja 350 nm viritetyissä mittauksissa ei havaittu muuta signaalia kuin veden Raman-piikki. Grafeenioksidiliuosten spektreistä vähennettiin veden spektri sen aiheuttaman taustan vuoksi mittauspiste kerrallaan, ja saadut spektrit koottiin kuvaan 54. Grafeenioksidilla havaitaan laaja luminesenssi, joka vastaa aiempien tutkimusten pitkän aallonpituuden piikkiä.

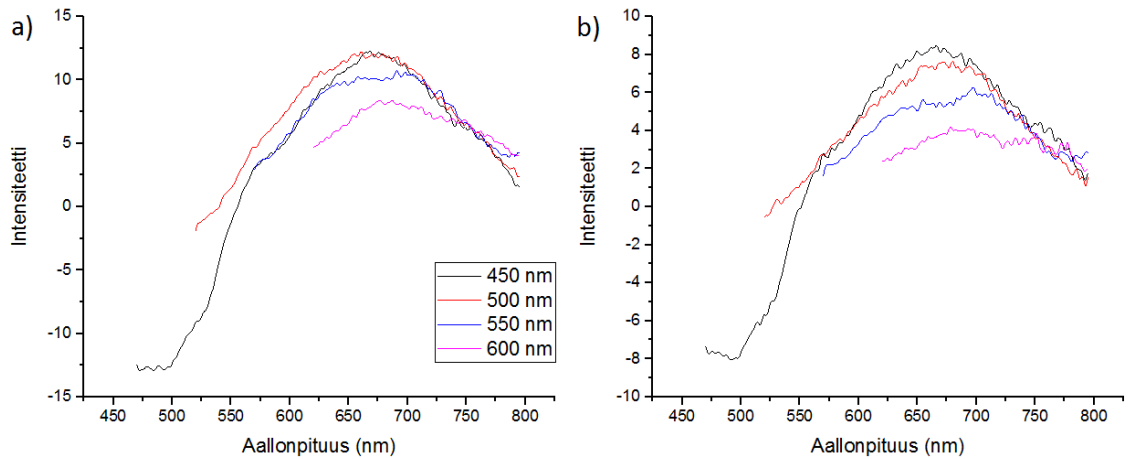


Kuva 53. Grafeenioksidiliuosten ja ionivaihdetun veden luminesenssispektrit. Viritysaallonpituus oli a) 450 nm, b) 500 nm, c) 550 nm ja d) 600 nm.



Kuva 54. Grafeenioksidiliuosten luminesenssispektrit, joista on vähennetty veden spektri. Viritysaallonpituus oli a) 450 nm, b) 500 nm, c) 550 nm ja d) 600 nm.

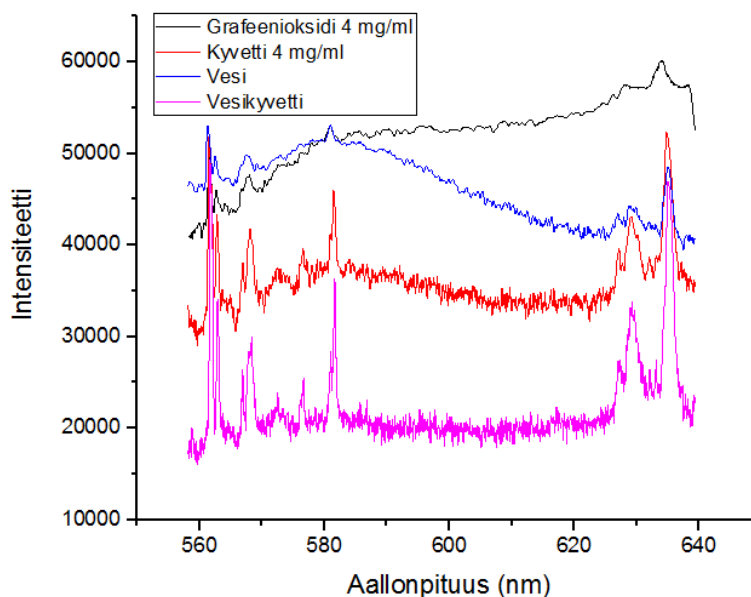
Grafeenioksidiliuosten 0,1 mg/ml ja 0,04 mg/ml luminesenssispektrin muuttumista tarkasteltiin eri viritysaallonpituuksilla (kuva 55). Viritysaallonpituuden kasvaessa luminesenssin huippu siirtyy kohti punaista. Tämä vastaa hyvin aiempia tutkimustuloksia, joista kerrottiin luvussa 4.1.3.



Kuva 55. Grafeenioksidin luminesenssispektrin riippuvuus viritysaallonpituudesta. a) Liuoksen konsentraatio oli 0,1 mg/ml. b) Liuoksen konsentraatio oli 0,04 mg/ml.

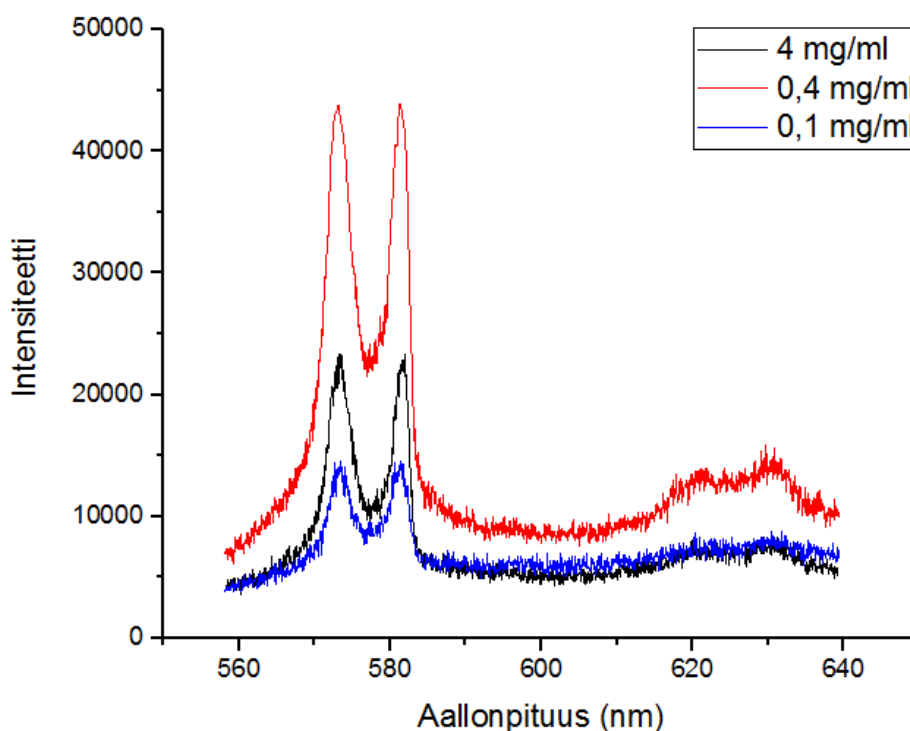
## 7.2 Grafeenioksidin luminesenssimittaukset Raman-laitteistolla

Muovikyvetyssä mitatun 4 mg/ml grafeenioksidiliuoksen ja ionivaihdetun veden spektrit on koottu kuvaan 56. Muovikyvetyssä tehtyjä mittauksia ei voida pitää tarkkoina, koska kyvetti antaa spektrille voimakkaan taustan. Myös vedestä aiheutuu taustaa mittaukselle. Tämä näkyy kuvaajassa erityisesti lyhyemmillä alle 580 nm aallonpituuksilla. Kuvaajasta voidaan kuitenkin havaita, että grafeenioksidin spektrin intensiteetti, toisin kuin veden, kasvaa 580 nm pidemmällä aallonpituuksilla. Kasvu todennäköisesti aiheutuu grafeenioksidin luminesenssista.



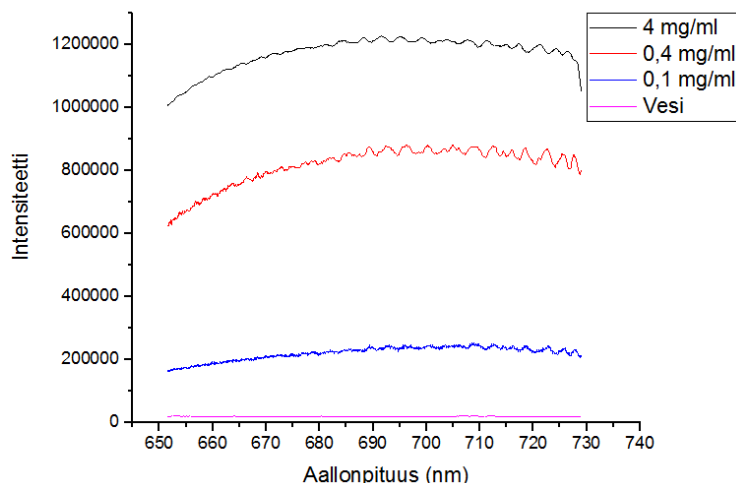
Kuva 56. Muovikyvetyssä mitatun 4 mg/ml grafeenioksidiliuoksen ja ionivaihdetun veden spektrit. Viritysaallonpituus oli 532 nm.

Lasilevyn päällä kuivattujen grafeenioksidinäytteiden spektrit näkyvät kuvassa 57. Spektrit koostuvat lähinnä Raman-signaalista. Spektrissä voidaan havaita grafeenioksidin D-piikki 573 nm kohdalla, G-piikki 582 nm kohdalla ja 2D-piikki 620–631 nm kohdalla. Piikkien paikat Raman-siirtyminä ovat D-piikille  $1357\text{ cm}^{-1}$ , G-piikille  $1612\text{ cm}^{-1}$  ja 2D-piikille  $2665\text{--}2953\text{ cm}^{-1}$ . Spektri vastaa hyvin aiempia grafeenioksidin Raman-spektrejä (kuva 11). Spektrissä voidaan myös havaita luminesenssista aiheutuvaa taustaa. Luminesenssi on voimakkainta 0,4 mg/ml liuoksessa.



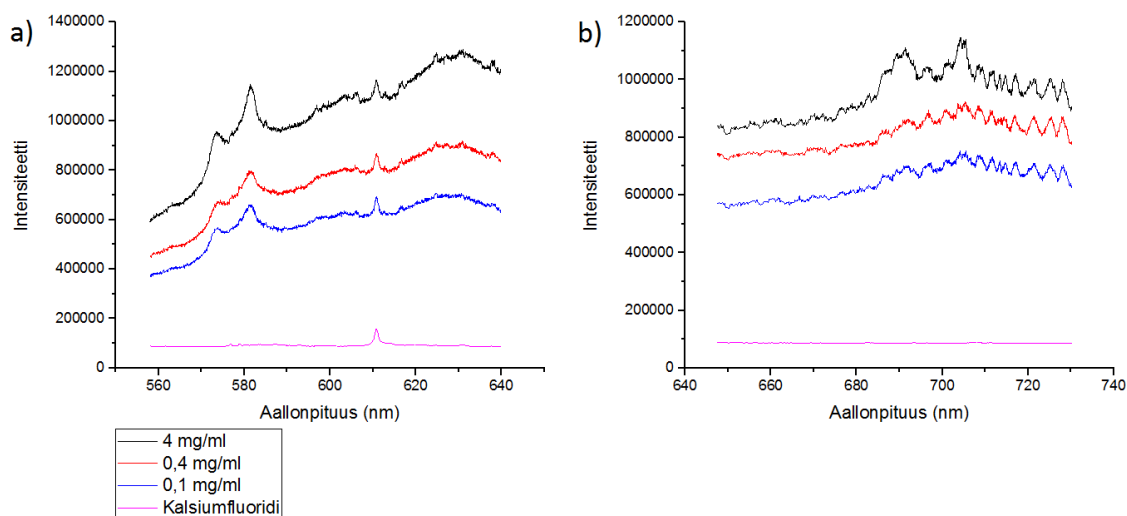
Kuva 57. Lasilevyn päällä kuivattun grafeenioksidin spektri. Viritysaallonpituus oli 532 nm.

Kuvassa 58 on esitetty 633 nm laserilla viritettyjen kvartsikyvetissä olevien grafeenioksidiliuosten ja ionivaihdetun veden spektrit. Näissä mittauksissa kyvetin ei havaittu aiheuttavan merkittävää taustaa mittaukselle. Grafeenioksidin spektrien kokonaisintensiteetti on huomattavasti suurempi kuin veden, joten grafeenioksidi luminoi. Luminesenssia havaitaan laajalla alueella.

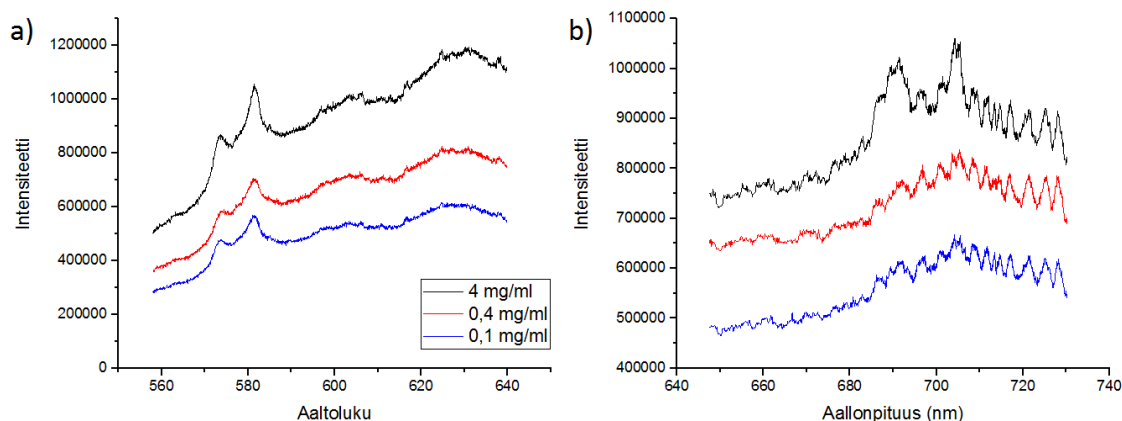


Kuva 58. Aallonpituudella 633 nm viritettyjen grafeenioksidiliuosten ja ionivaihdetun veden spektri.

Eri viritysaallonpituudella mitattuja kalsiumfluoridialustalle kuivattujen näytteiden ja kalsiumfluoridin spektrejä on vertailtu kuvassa 59. Kalsiumfluoridin voidaan havaita antavan spektrille hieman taustaa, mutta se ei ole merkittävää grafeenioksidin spektrin intensiteettiin verrattuna. Grafeenioksidinäytteiden spektreistä vähennettiin kalsiumfluoridin spektri, ja saadut spektrit kerättiin kuvaan 60. Spektreissä näkyvät Raman-piikit ja voimakas luminesenssitausta. Aallonpituudella 532 nm viritetyn spektrin D-piikki on 574 nm eli  $1364\text{ cm}^{-1}$  kohdalla ja G-piikki 581 nm eli  $1597\text{ cm}^{-1}$  kohdalla. Aallonpituudella 633 nm viritetyn spektrin D-piikki on 691 nm eli  $1350\text{ cm}^{-1}$  kohdalla ja G-piikki 704 nm eli  $1623\text{ cm}^{-1}$  kohdalla. Kuten aiemmissa mittauksissa, myös näissä mittauksissa grafeenioksidin havaitaan luminoivan laajalla alueella.



Kuva 59. Kalsiumfluoridialustalla olevien kiinteiden näytteiden spektrit. Viritysaallonpituus oli a) 532 nm ja b) 633 nm.

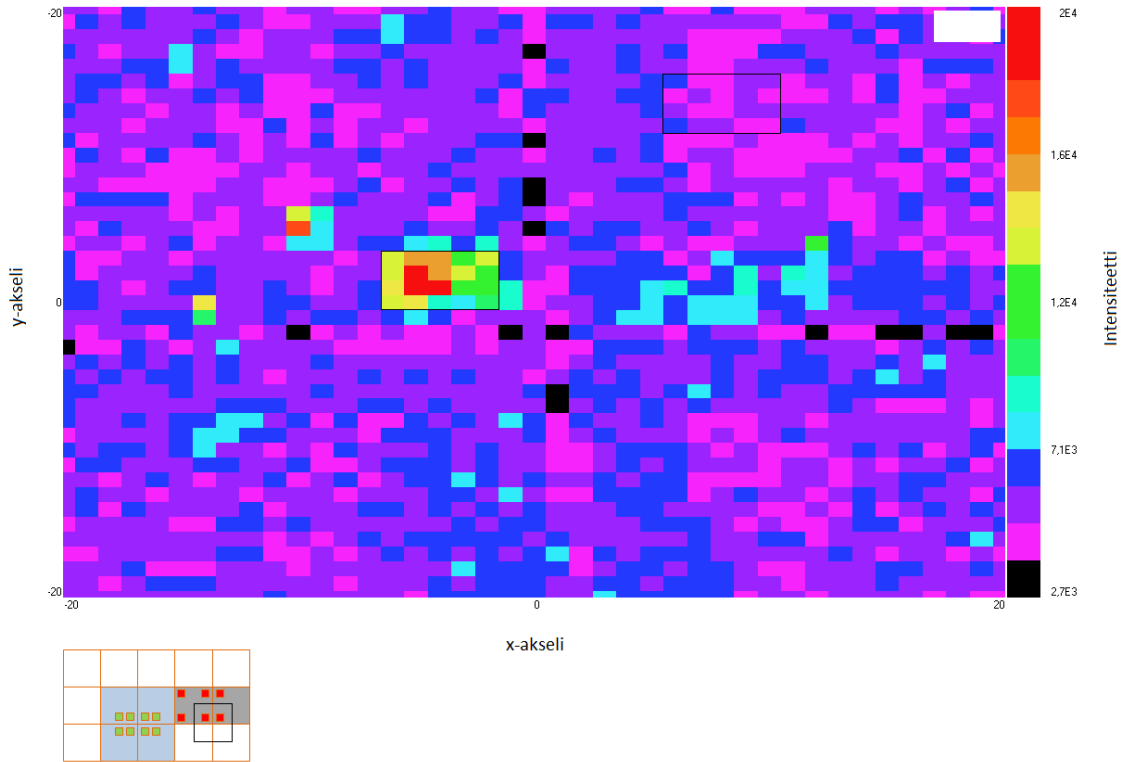


Kuva 60. Kalsiumfluoridialustalla olevien kiinteiden näytteiden spektrit, joista on vähennetty kalsiumfluoridin spektri. Viritysaallonpituus oli a) 532 nm ja b) 633 nm.

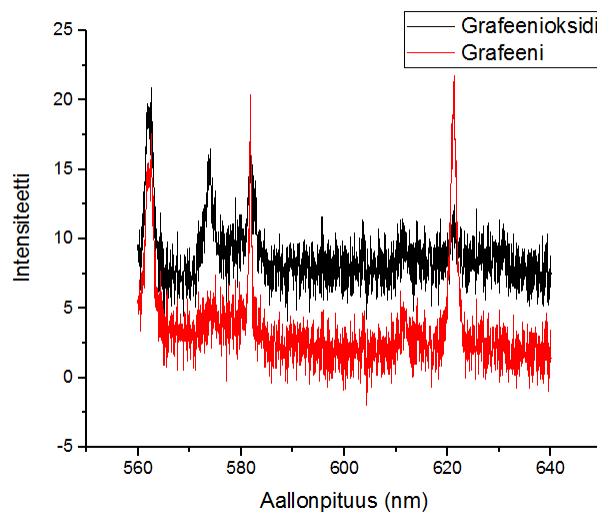
### 7.3 Kaksifotonihapetetun grafeenin luminesenssimittaukset Raman-laitteistolla

#### 7.3.1 Alue 1

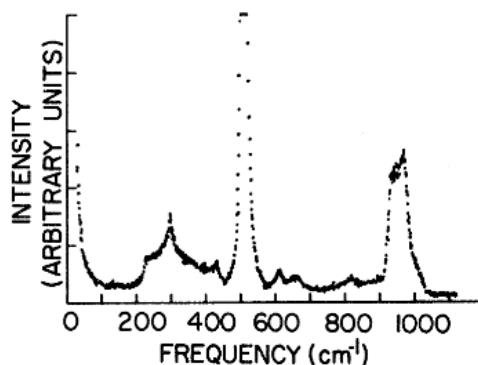
Kuvassa 61 on esitetty kaksifotonihapetetun luminesenssin kokonaisintensiteetti 2D-karttana 1 s mittausajalla mitattuna. Vasemmanpuoleinen grafeenioksidialue eli alue, jonka hapetuksessa pulssienergiana oli käytetty 13 pJ/pulssi ja hapetusaikana 0,5 s, näkyy selkeästi kartassa puna-kelta-vihreänä alueena. Oikeanpuoleinen grafeenioksidialue ei näy niin selkeästi, mutta intensiteetti on jonkin verran koholla myös sen kohdalla. Tämän alueen hapetuksessa oli käytetty 21 pJ/pulssi energiaa ja 1 s hapetusaikaa. Vasemmanpuoleisesta grafeenioksidialueesta ja grafeenista otettiin 20 mittauspistettä, jotka on merkitty kuvaan mustilla suorakulmioilla. Näiden 20 spektrin perusteella muodostettiin keskiarvospektrit, jotka on esitetty kuvassa 62. Spektrissä näkyvät grafeenioksidin Raman piikit: D-piikki 574 nm eli  $1373\text{ cm}^{-1}$  kohdalla ja G-piikki 582 nm eli  $1609\text{ cm}^{-1}$  kohdalla. Grafeenin G-piikki näkyy myös 582 nm kohdalla, ja sillä havaitaan voimakas 2D-piikki 621 nm eli  $2700\text{ cm}^{-1}$  kohdalla. Spektrissä 562 nm eli  $1019\text{ cm}^{-1}$  kohdalla oleva piikki on  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -taustan Raman-piikki. Piikki vastaa suhteellisen hyvin piin Raman-spektrissä  $900\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$  kohdalla olevaa piikkiä (kuva 63). Grafeenioksidin D-piikin intensiteetti on selvästi suurempi kuin grafeenin. Grafeenioksidin spektrissä on myös enemmän taustaa, joten näyte luminoi.



Kuva 61. Kaksifotonihapetetun grafeenin spektrin intensiteetti 2D-karttana. Mittausaika oli 1 s ja keskiaallonpituus 600 nm. Keskiarvospektrien muodostuksessa käytetyt pisteet on merkitty kuvaan mustilla suorakulmioilla. Alla olevaan kaavakuvaan on merkitty mitattu alue mustalla neliöllä. Kaavakuvan on tehnyt Jukka Aumanen.

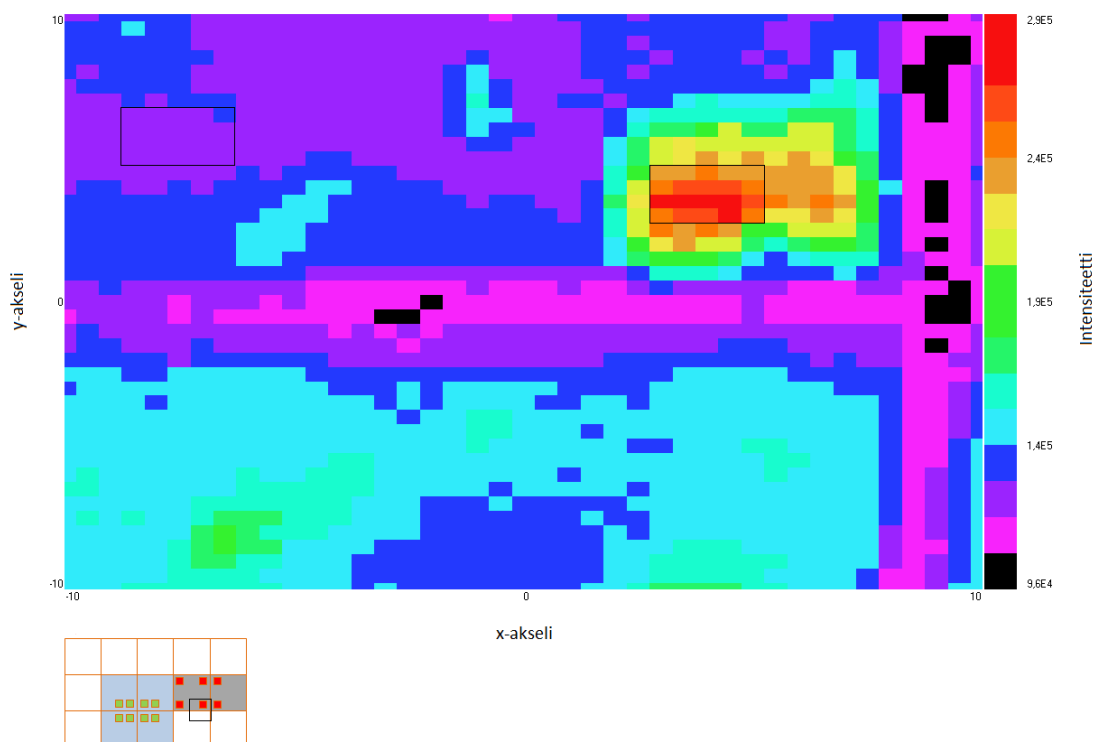


Kuva 62. Grafeenioksidin ja grafeenin keskiarvospektrit. Mittausaika oli 1 s ja keskiaallonpituus 600 nm.



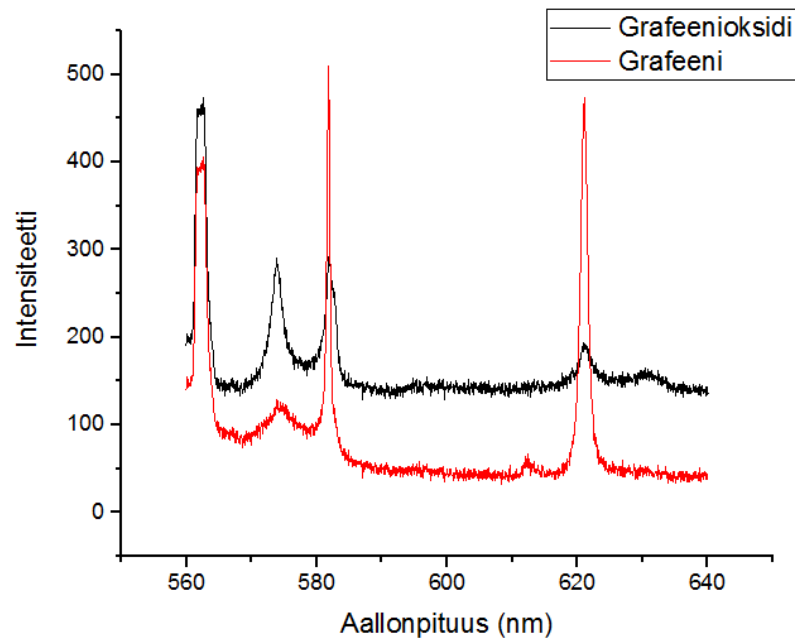
Kuva 63. Piin Raman-spektri.<sup>68</sup>

Kaksifotonihapetetun grafeenin spektrin kokonaisintensiteetti 2D-karttana mitattuna  $3 \text{ s} \times 10$  mittausajalla näkyy kuvassa 64. Kuvassa korkeamman intensiteetin alueena näkyvä grafeenioksidialue on sama kuin kuvan 61 vasemmanpuoleinen grafeenioksidialue eli alue, jonka hapetuksessa pulssienergiana oli käytetty  $13 \text{ pJ/pulssi}$  ja hapetusaikana  $0,5 \text{ s}$ . Kuten edellisessä mittauksessa, grafeenioksidialueesta ja grafeenista otettiin 20 mittauspistettä, joista muodostettiin kuvan 65 keskiarvospektrit. Raman-piikit ovat nanometrin tarkkuudella samoilla kohdilla kuin edellisessä mittauksessa. Grafeenioksidin spektrissä havaitaan selvä luminesenssitausta verrattuna grafeenin spektriin.



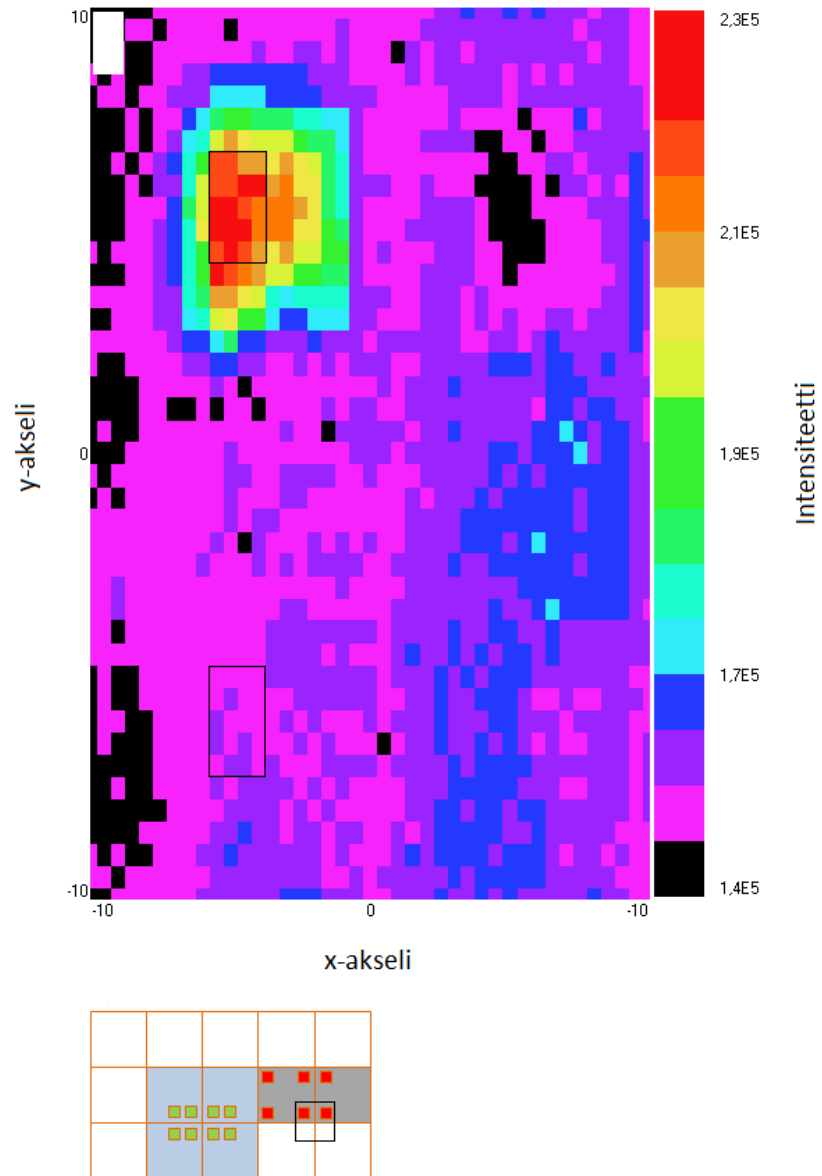
Kuva 64. Kaksifotonihapetetun grafeenin luminesenssin intensiteetti 2D-karttana. Mittausaika oli  $3 \text{ s} \times 10$  ja keskiaallonpituus  $600 \text{ nm}$ . Keskiarvospektrien muodostuksessa käytetyt pisteet on merkitty kuvaan mustilla suorakulmioilla. Alla olevaan kaavakuvaan on merkitty mitattu alue mustalla neliöllä. Kaavakuvan on tehnyt Jukka Aumanen.



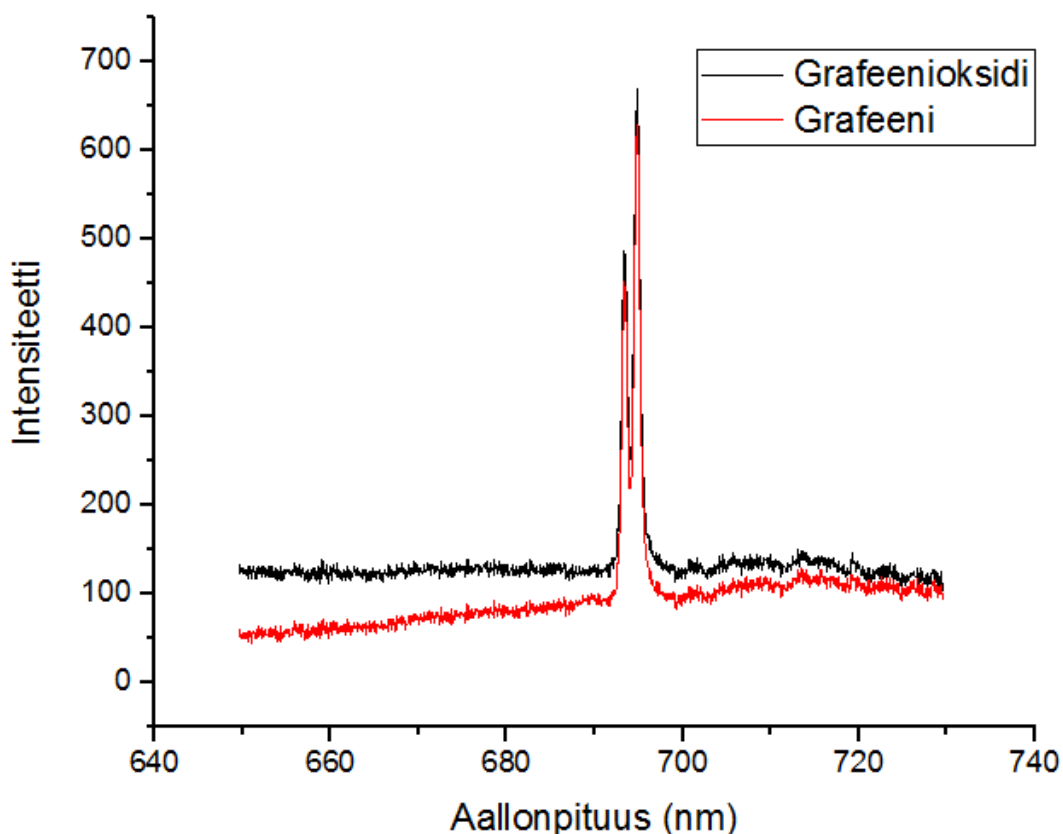


Kuva 65. Grafeenioksidin ja grafeenin keskiarvospektrit. Mittausaika oli  $3 \text{ s} \times 10$  ja keskiaallonpituus 600 nm.

Sama grafeenioksidialue mitattiin myös asettaen spektrin keskikohdaksi 690 nm, ja tästä mittauksesta saatu spektrin kokonaisintensiteetti on havainnollistettu 2D-karttana kuvassa 66. Edellisen mittauksen (kuva 64) grafeenioksidialue näkyy kuvassa vasemmassa ylänurkassa korkeamman intensiteetin alueena. Oikeanpuoleinen grafeenioksidialue näkyy matalamman intensiteetin alueena. Myös tämän kuvan grafeenioksidialueesta ja grafeenista otettiin 20 mustilla suorakulmioilla merkittyä mittauspistettä ja muodostettiin keskiarvospektrit, jotka on esitetty kuvassa 67. Spektrissä voidaan havaita  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -taustasta aiheutuvat piikit 693 nm ja 695 nm kohdalla eli  $4374 \text{ cm}^{-1}$  ja  $4405 \text{ cm}^{-1}$  kohdalla. Grafeenin spektrin tausta nousee kohti suurempia aallonpituuksia, mikä aiheutuu taustan luminesenssista. Luminesenssia on havaittu myös aiemmissa tutkimuksissa.<sup>69</sup>



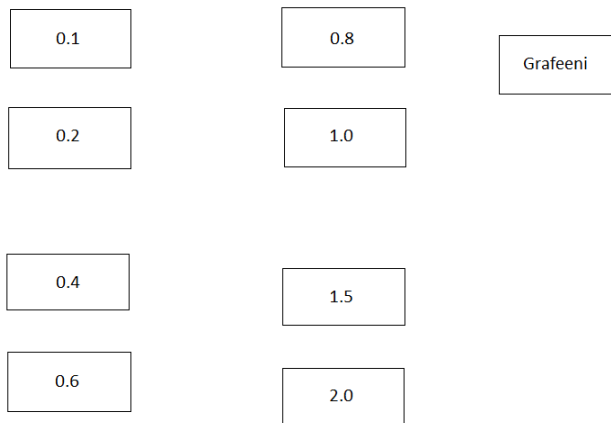
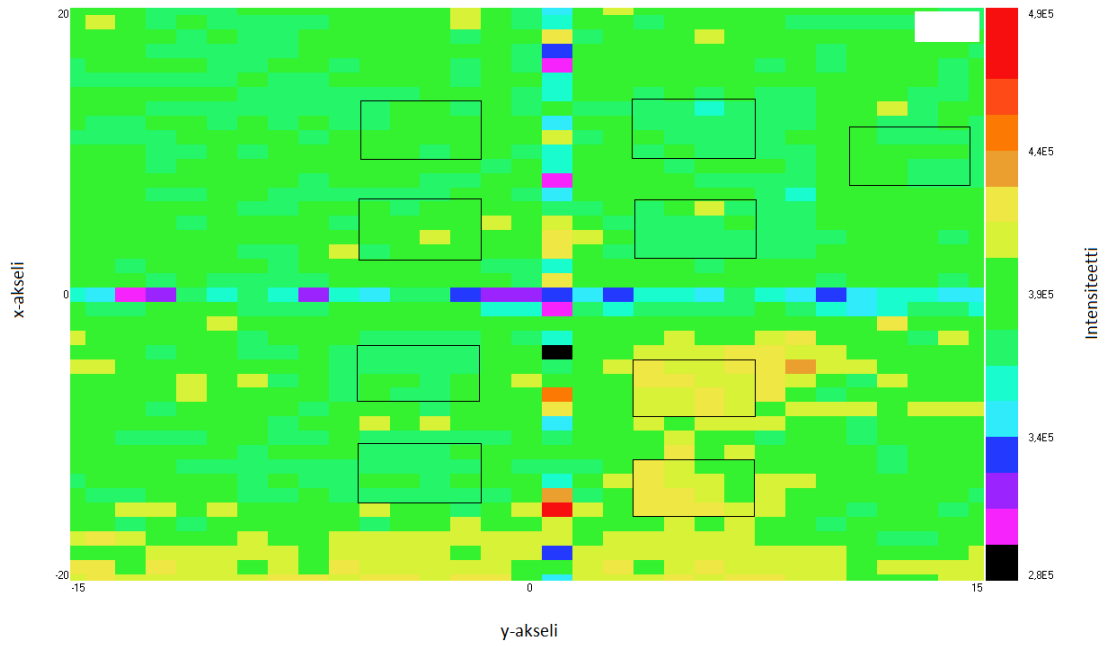
Kuva 66. Kaksifotonihapetetun grafeenin spektrin intensiteetti 2D-karttana. Mittausaika oli  $3 \text{ s} \times 10$  ja keskiaallonpituus 690 nm. Keskiarvospektrien muodostuksessa käytetyt pisteet on merkitty kuvaan mustilla suorakulmioilla. Alla olevaan kaavakuvaan on merkitty mitattu alue mustalla neliöllä. Kaavakuvan on tehnyt Jukka Aumanen.



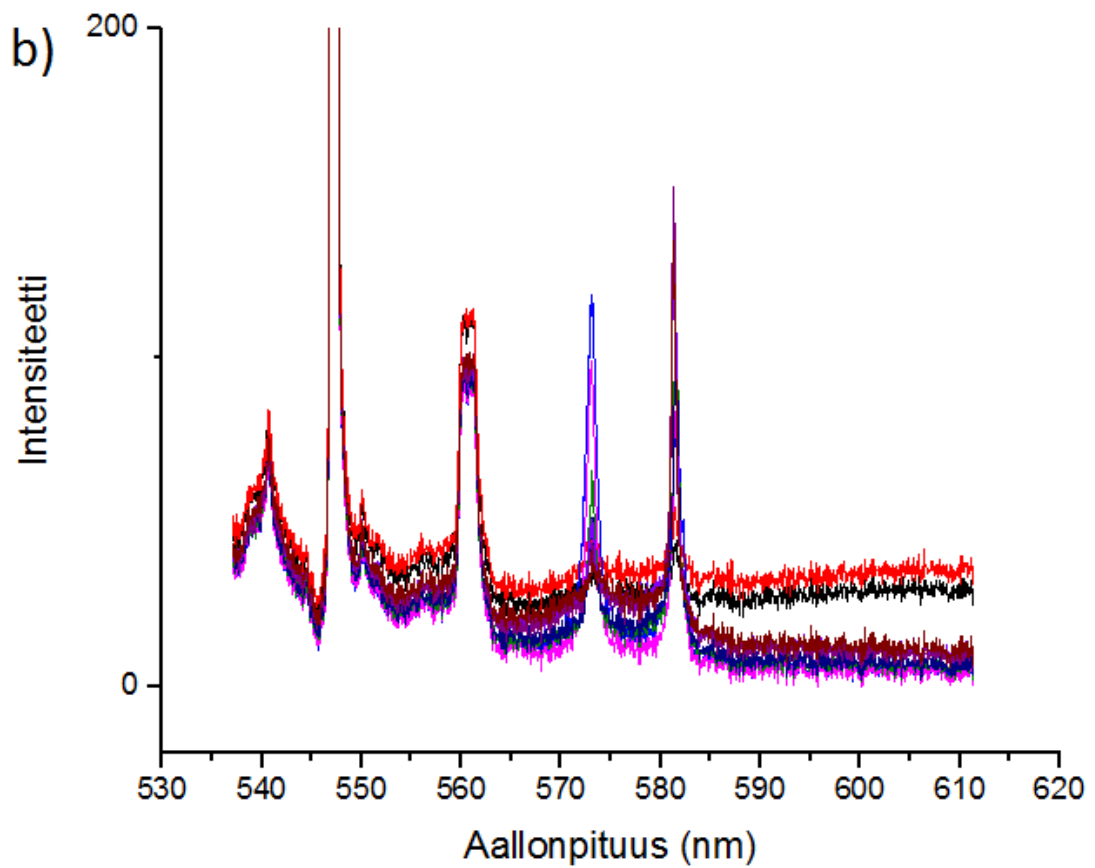
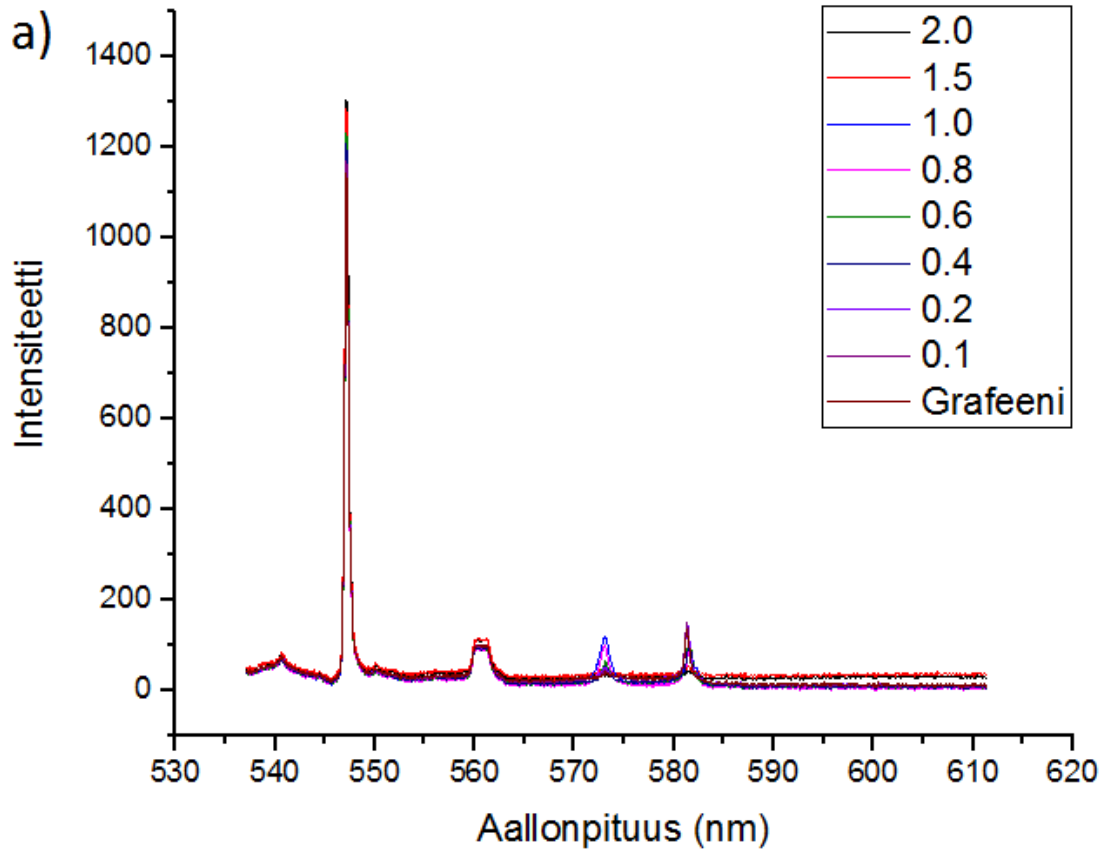
Kuva 67. Grafeenioksidin ja grafeenin keskiarvospektrit. Mittausaika oli  $3 \text{ s} \times 10$  ja keskiaallonpituus 690 nm.

### 7.3.2 Alue 2

Kuvassa 68 on alueen 2 keskikohdalla 570 nm mitatun spektrin kokonaisintensiteetti 2D-karttana. Hapetetut alueet 1.5 ja 2.0 näkyvät kartassa hieman korkeamman intensiteetin alueina. Muut hapetetut alueet eivät erotu grafeenin intensiteetistä. Kaikista grafeenioksidialueista ja grafeenista otettiin 16 mittauspistettä, joiden perusteella muodostettiin keskiarvospektrit. Näin tehtiin myös kaikille muille alueen 2 mittauksille. Pisteet on merkitty kuvaan mustilla suorakulmioilla, ja keskiarvospektrit näkyvät kuvassa 69. Kaikki spektrit muistuttavat piin Raman-spektriä (kuva 63) noin 565 nm asti. D-piikki on 573 nm eli  $1347 \text{ cm}^{-1}$  kohdalla ja G-piikki 582 nm eli  $1601 \text{ cm}^{-1}$  kohdalla. D-piikin intensiteetti on suurin alueilla 1.0 ja 0.8. Alueiden 2.0 ja 1.5 spektreissä D- ja G-piikit näkyvät vain heikkoina kumpuina verrattuna taustaan. Näillä kahdella spektrillä havaitaan kuitenkin eniten taustaa eli luminesenssia.

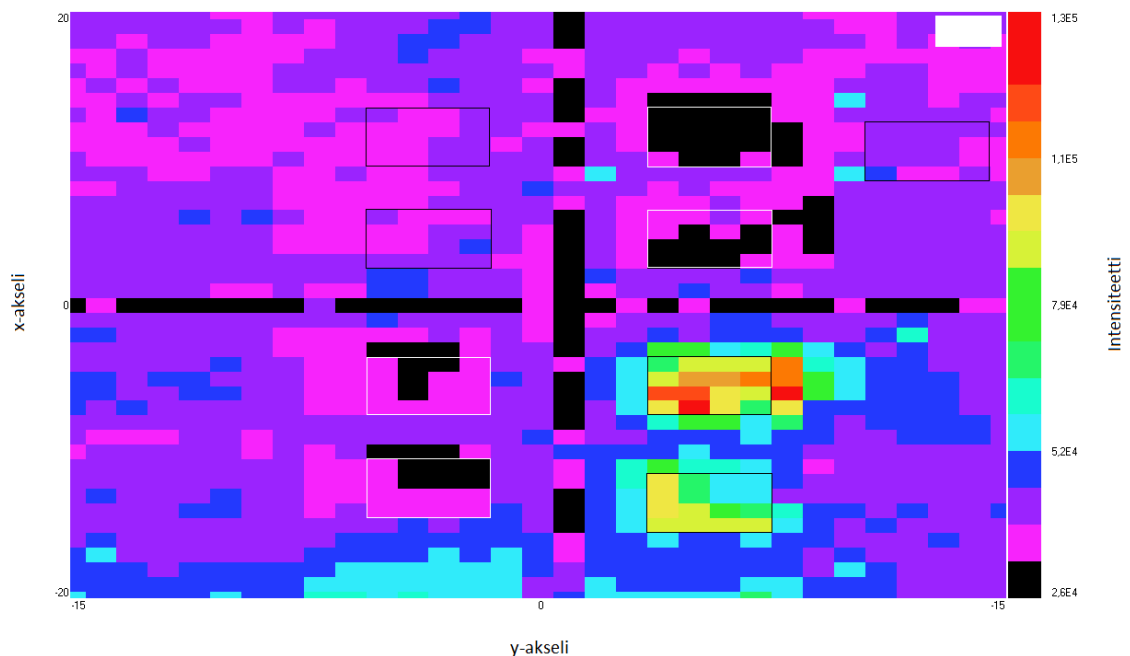


Kuva 68. Alueen 2 spektrin intensiteetin 2D-kartta keskiaallonpituuden ollessa 570 nm. Keskiarvospektrin muodostuksessa käytetyt pisteet on merkitty kuvaan mustilla suorakulmioilla. Alla olevaan kaavakuvaan on merkitty hapetettujen alueiden hapetusajat.

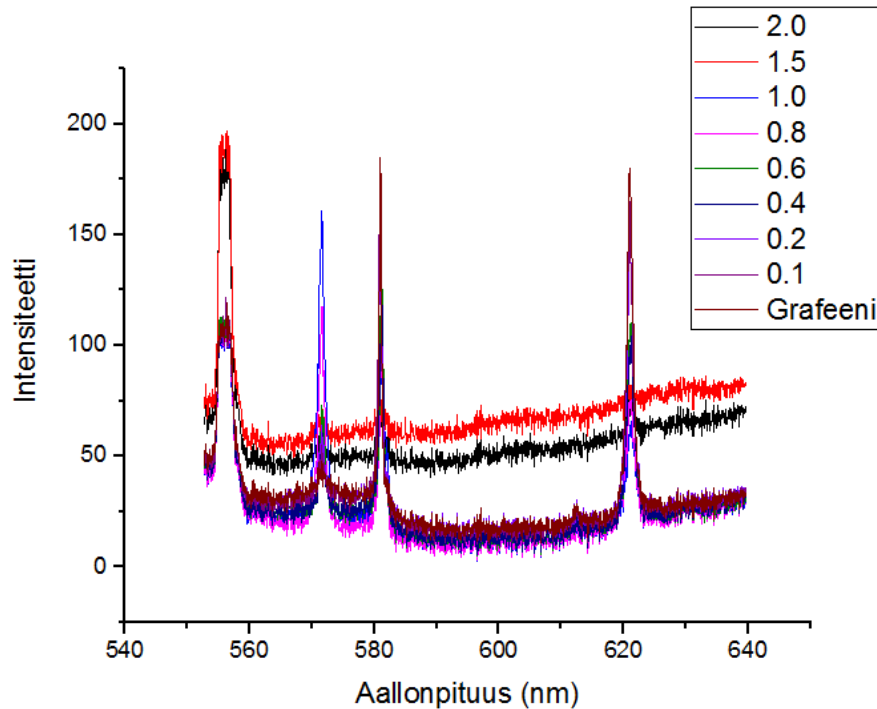


Kuva 69. a) Keskiarvospektrit keskiaallonpituuden ollessa 570 nm. Spektrit on piirretty 537 nm:stä eteenpäin, jottei Rayleigh-Raman-piikki näkyisi kuvassa. b) Kuvan a) spektri esitettynä intensiteettiä -20–200 välillä.

Alueen 2 keskikohdalla 600 nm mitatun spektrin kokonaisintensiteetti 2D-karttana löytyy kuvasta 70. Kuten edellisen mittausalueen mittauksessa, voimakkain intensiteetti on hapetetuilla alueilla 1.5 ja 2.0. Alueet 0.4, 0.6, 0.8 ja 1.0 näkyvät matalamman intensiteetin alueina grafeeniin verrattuna, ja alueet 0.1 ja 0.2 eivät erotu grafeenin intensiteetistä. Keskiarvospektrit on koottu kuvaan 71. D-piikki on 572 nm eli  $1301\text{ cm}^{-1}$  kohdalla, G-piikki 581 nm eli  $1594\text{ cm}^{-1}$  kohdalla ja 2D-piikki 621 nm eli  $2699\text{ cm}^{-1}$  kohdalla. Kuten 570 nm keskikohdan mittauksessa, D-piikin intensiteetti on suurin alueille 1.0 ja 0.8 ja alueiden 2.0 ja 1.5 spektreissä D- ja G-piikit näkyvät vain heikosti. 2D-piikkiä ei näillä alueilla havaita ollenkaan. Niiden luminesenssi on kuitenkin voimakkainta, kuten 570 nm mittauksessakin.



Kuva 70. Alueen 2 spektrin intensiteetin 2D-kartta keskiaallonpituuden ollessa 600 nm. Keskiarvospektrien muodostuksessa käytetyt pisteet on merkitty kuvaan mustilla ja valkoisilla suorakulmioilla.

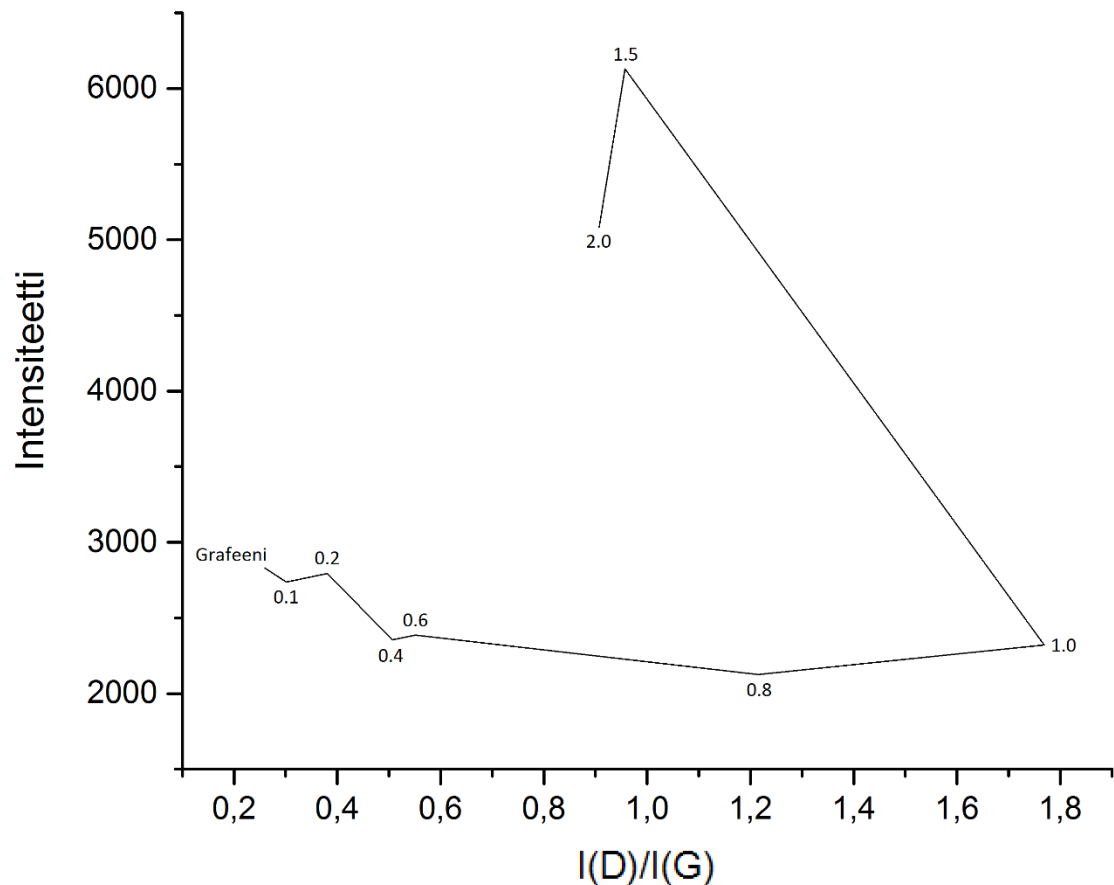


Kuva 71. Keskiarvospektrit keskiaallonpituuden ollessa 600 nm.

D- ja G-piikkien intensiteettien suhde,  $I(D)/I(G)$ , riippuu grafeenioksidin hapetusasteesta.<sup>70</sup> Suhteen arvo laskee  $sp^2$ -alueiden lisääntyessä ja  $sp^2$ -alueiden koon kasvaessa eli grafeenioksidin hapetusasteen vähentyessä. Keskipöytä 600 nm spektrien D- ja G-piikkien intensiteetit, spektrin kokonaisintensiteetit ja D- ja G-piikkien intensiteettien suhteet on koottu taulukkoon 1. D- ja G-piikkien intensiteetit on otettu suoraan Raman-piikin korkeudesta. Kokonaisintensiteetti määritettiin ottamalla spektristä kokonaisintegraali. Kokonaisintensiteetti on piirretty  $I(D)/I(G)$ :n funktiona kuvaan 72. D- ja G-piikkien suhde ensin kasvaa hapetusasteen kasvaessa hapetusalueeseen 1.0 asti. Tämän jälkeen suhde laskee, vaikka hapetusaste kasvaa. Spektrin kokonaisintensiteetti ei aluksi merkittävästi muutu hapetusasteen kasvaessa. Intensiteetti nousee hapetusalueen 1.0 jälkeen ja on suurimmillaan hapetusalueella 1.5. Jos tutkimusta olisi vielä jatkettu, olisi ollut mielenkiintoista tutkia 2 sekuntia pidemmillä hapetusajoilla hapetettuja näytteitä ja selvittää  $I(D)/I(G)$ :n ja intensiteetin muuttumista hapetusasteen edelleen kasvaessa.

Taulukko 1. 600 nm mittauksen D- ja G-piikkien intensiteetit, spektrin kokonaisintensiteetit ja D- ja G-piikkien intensiteettien suhde

Alue	I(D)	I(G)	Spektrin kokonaisintensiteetti	I(D)/I(G)
Grafeeni	48	185	2830	0,26
0.1	55	183	2738	0,30
0.2	64	167	2795	0,38
0.4	63	125	2355	0,51
0.6	73	133	2388	0,55
0.8	118	97	2125	1,22
1.0	161	91	2322	1,77
1.5	72	76	6130	0,96
2.0	61	68	5082	0,91

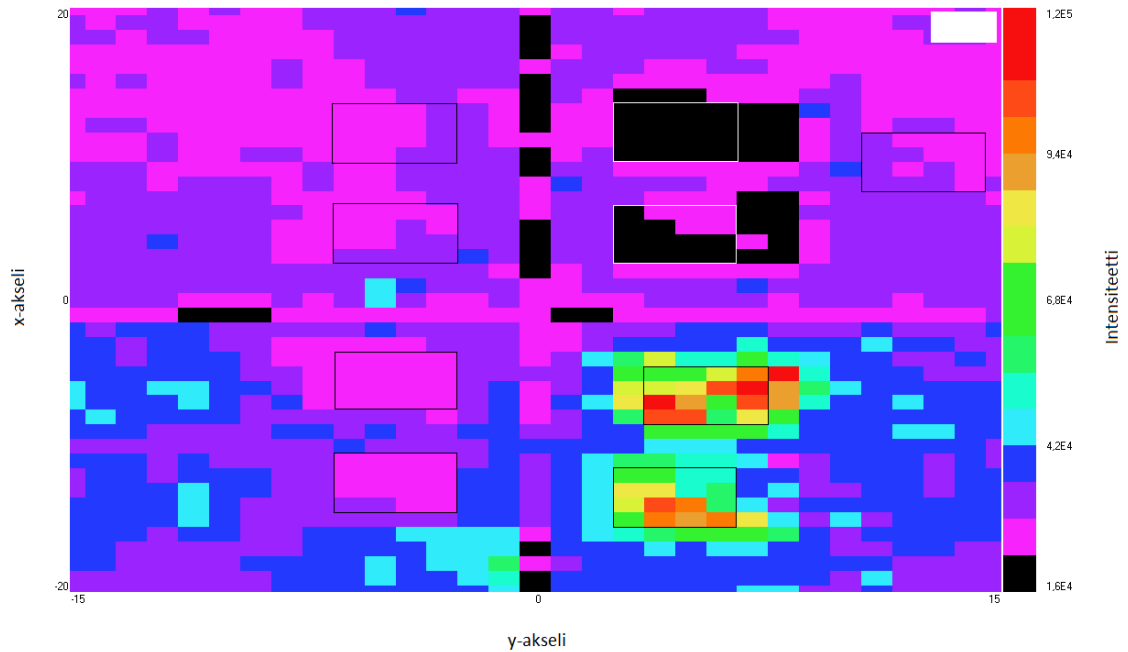


Kuva 72. Kokonaisintensiteetti D- ja G-piikin suhteen funktiona. Spektrin keskikohta oli 600 nm.

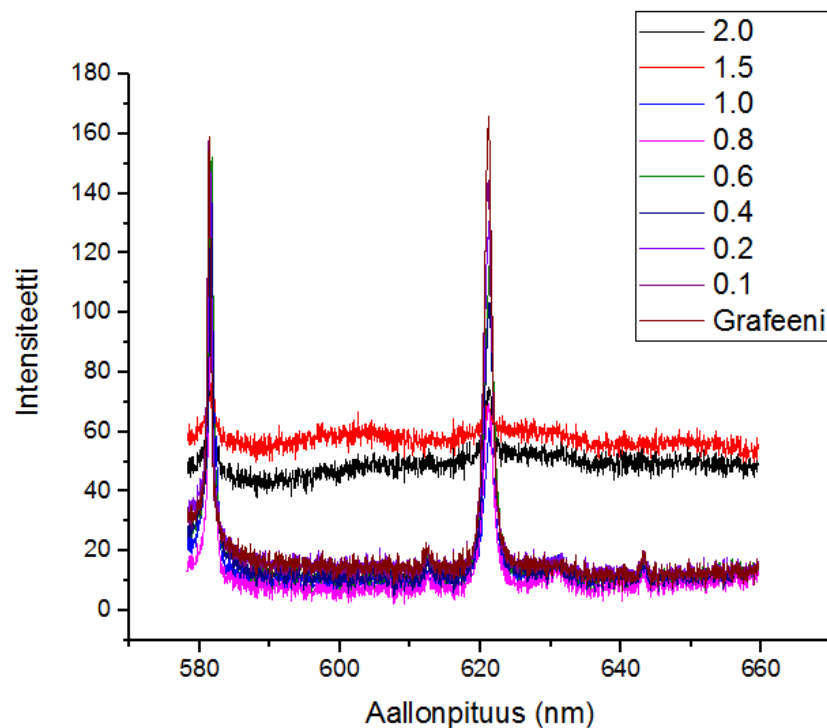
Kuvassa 73 näkyy alueen 2 keskikohdalla 620 nm mitatun spektrin kokonaisintensiteetti 2D-karttana. Alueet 1.5 ja 2.0 näkyvät kartassa korkean intensiteetin alueina 570 nm ja 600 nm mittaustuloksia vastaten. Alueiden 0.8 ja 1.0 intensiteetti on heikompaa kuin grafeenin. Muiden alueiden intensiteetti oli samalla tasolla kuin grafeenin. Kuvan 74



keskiarvospektreissä havaitaan G-piikki 581 nm eli  $1595\text{ cm}^{-1}$  kohdalla ja 2D-piikki 621 nm eli  $2696\text{ cm}^{-1}$  kohdalla. Alueiden 2.0 ja 1.5 spektrit vastaavat 570 nm ja 600 nm mittauksia; G- ja 2D-piikit näkyvät heikosti, ja niiden luminesenssi on voimakkainta.

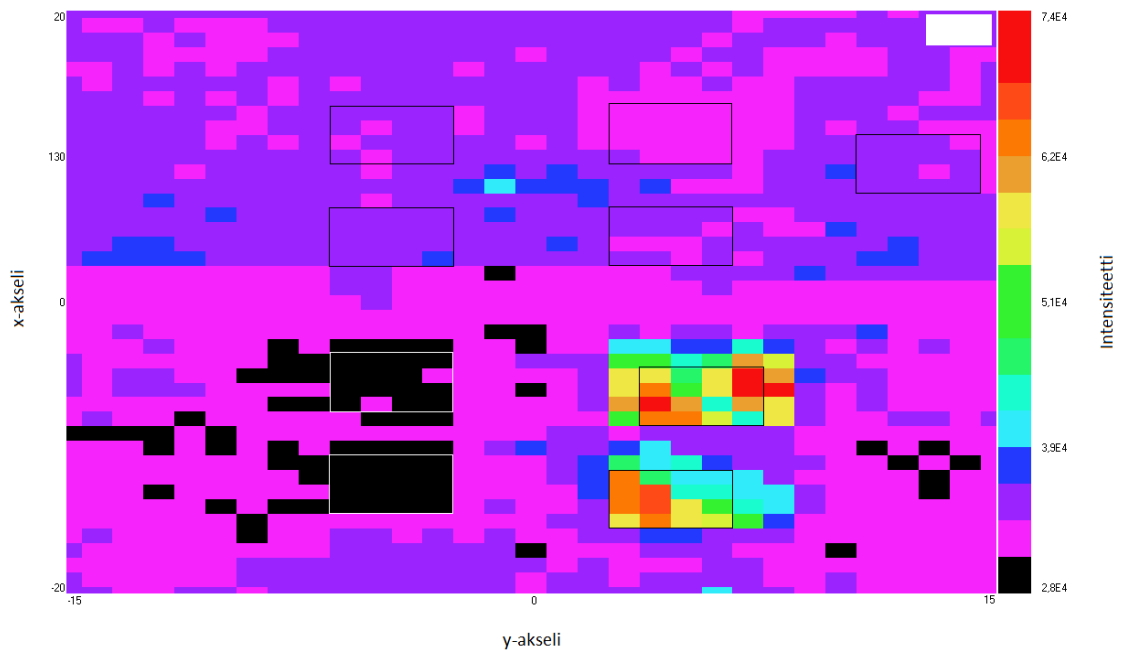


Kuva 73. Alueen 2 spektrin intensiteetin 2D-kartta keskiaallonpituuden ollessa 620 nm. Keskiarvospektrien muodostuksessa käytetyt pisteet on merkitty kuvaan mustilla ja valkoisilla suorakulmioilla.

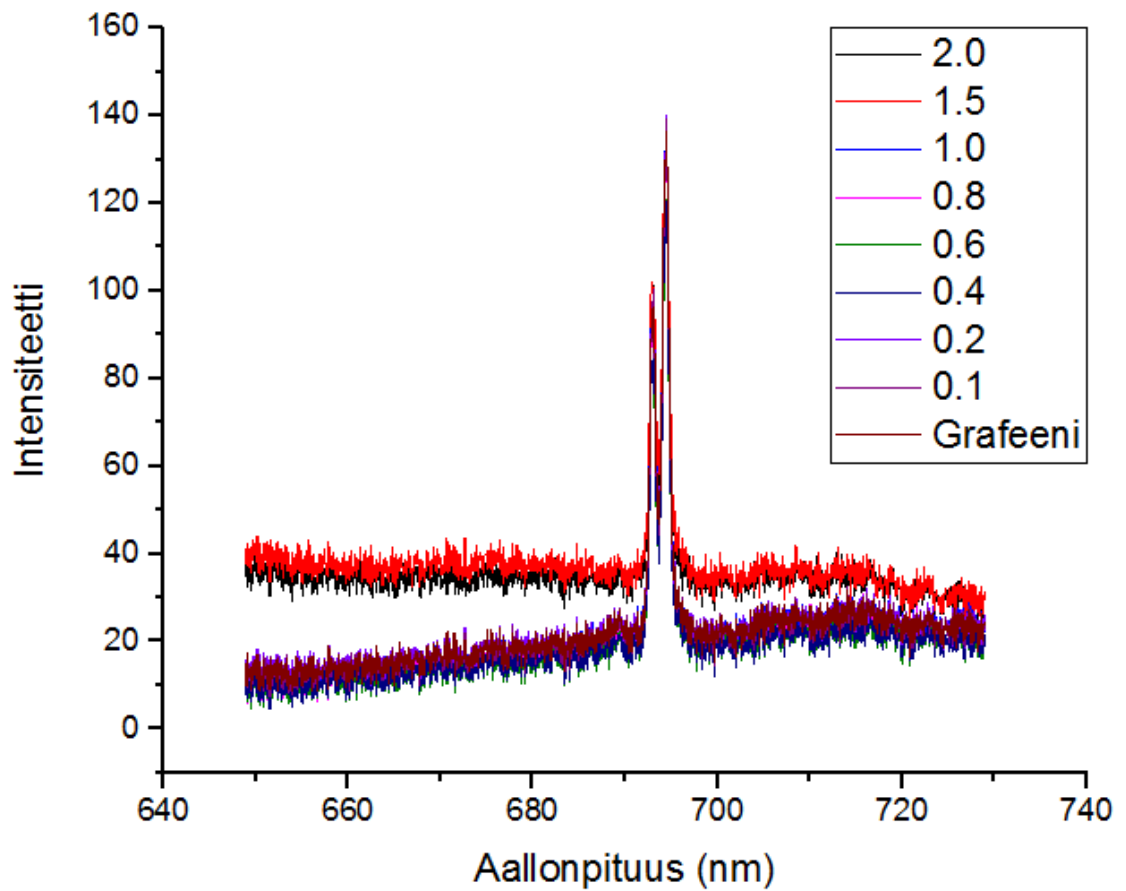


Kuva 74. Keskiarvospektrit keskiaallonpituuden ollessa 620 nm.

Alueen 2 keskiaallonpituudella 690 nm mitatun spektrin kokonaisintensiteetti on esitetty 2D-karttana kuvassa 75. Intensiteetti on voimakkainta edellisiä mittauksia vastaten alueilla 1.5 ja 2.0. Tässä mittauksessa alueet 0.4 ja 0.6 näkyvät matalamman intensiteetin alueina grafeeniin verrattuna. Muiden alueiden intensiteetti vastaa grafeenin intensiteettiä. Keskiarvospektrissä voidaan havaita  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -taustasta aiheutuvat piikit 693 nm ja 694 nm kohdalla eli  $4369\text{ cm}^{-1}$  ja  $4397\text{ cm}^{-1}$  kohdalla (kuva 76). Kaikkien spektrien tausta nousee kohti suurempia aallonpituuksia piioksidin luminesenssin takia. Kuten aiemmissa mittauksissa, alueiden 2.0 ja 1.5 spektrien luminesenssi on voimakkainta.

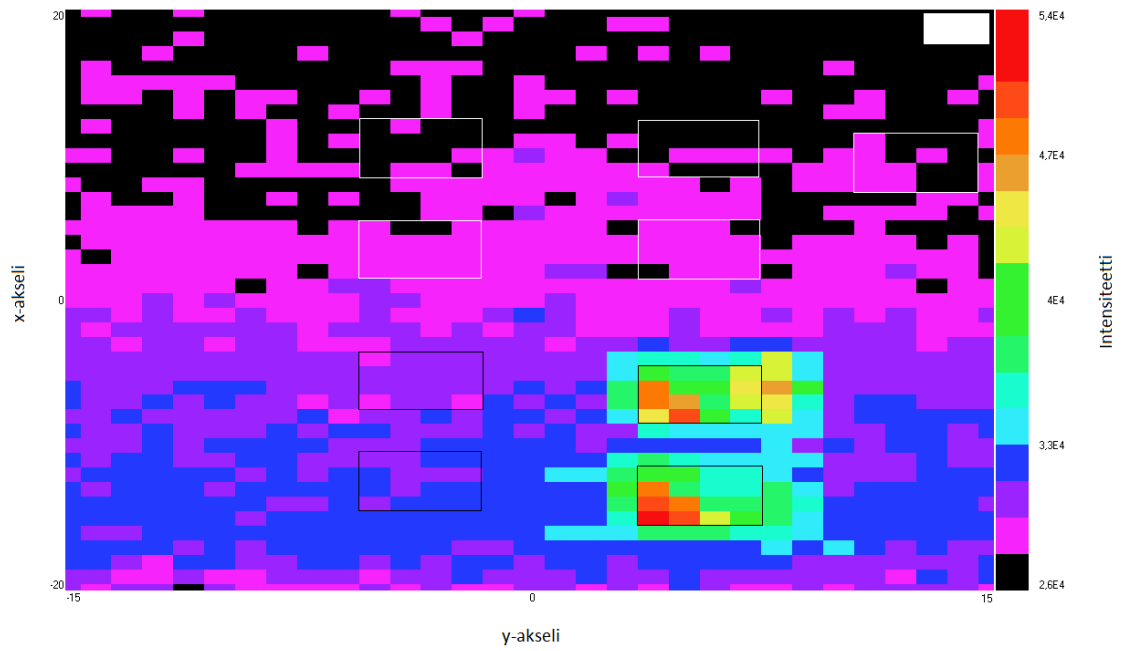


Kuva 75. Alueen 2 spektrin intensiteetin 2D-kartta keskiaallonpituuden ollessa 690 nm. Keskiarvospektrien muodostuksessa käytetyt pisteet on merkitty kuvaan mustilla ja valkoisilla suorakulmioilla.

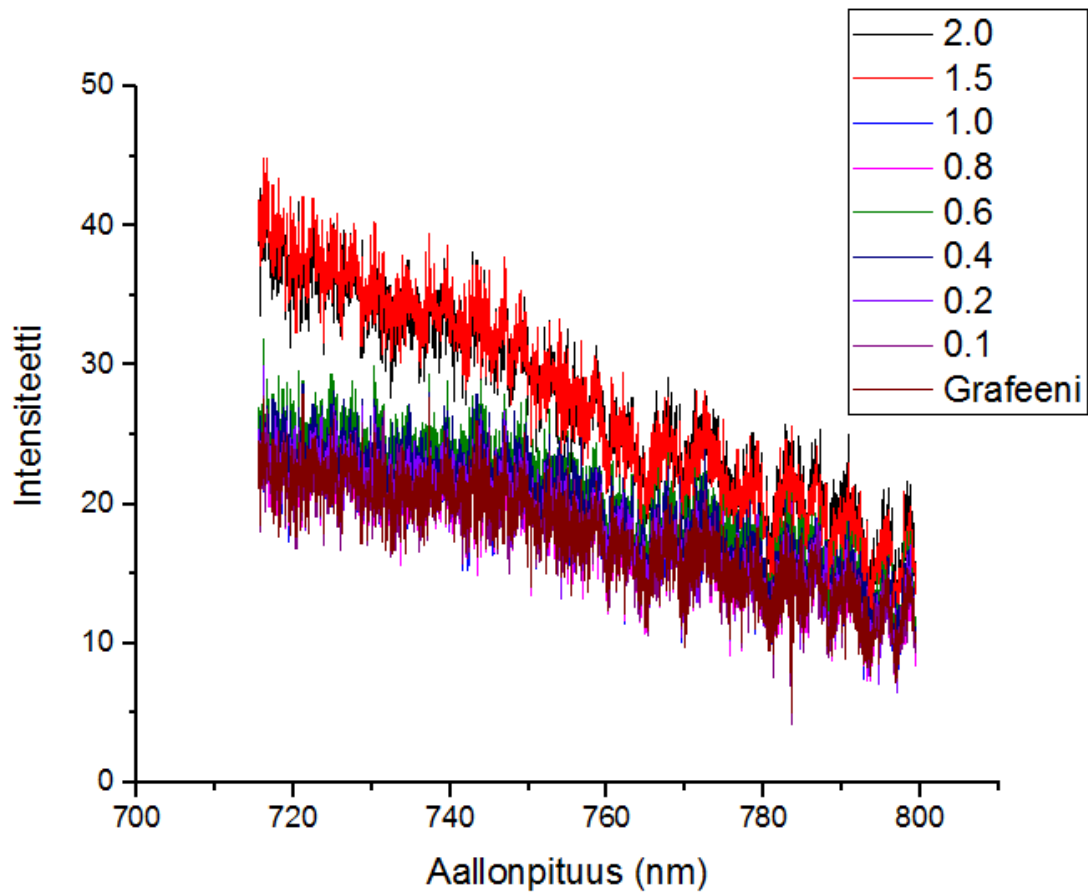


Kuva 76. Keskiarvospektrit keskiaallonpituuden ollessa 690 nm.

Kuvassa 77 on alueen 2 keskikohdalla 760 nm mitatun spektrin kokonaisintensiteetti 2D-karttana. Alueet 1.5 ja 2.0 näkyvät kartassa tässäkin mittauksessa korkean intensiteetin alueina, ja muut alueet eivät erotu grafeenin intensiteetistä. Keskiarvospektrit näkyvät kuvassa 78. Kaikkien spektrien tausta nousee kohti lyhyempiä aallonpituuksia piioksidin luminesenssin takia. Aiempia mittauksia ja 2D-karttaa vastaten alueiden 2.0 ja 1.5 spektrien luminesenssi on voimakkainta.

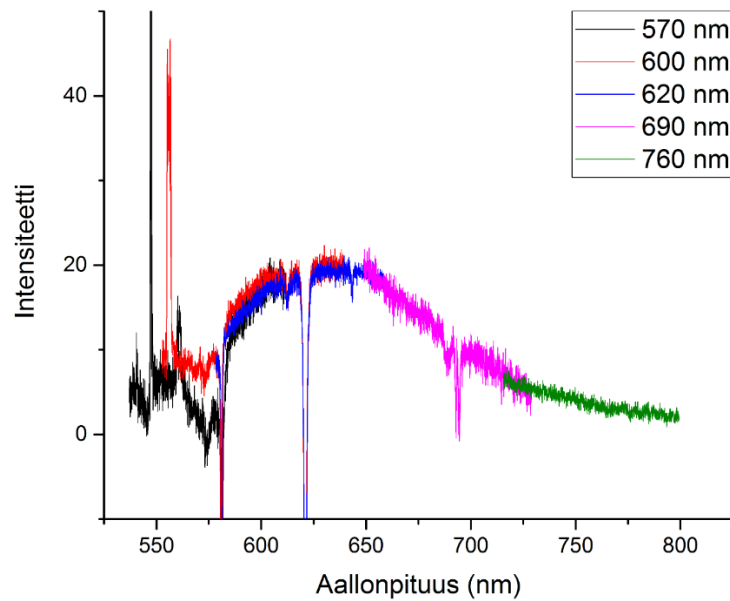


Kuva 77. Alueen 2 spektrin intensiteetin 2D-kartta keskiaallonpituuden ollessa 760 nm. Keskiarvospektrien muodostuksessa käytetyt pisteet on merkitty kuvaan mustilla ja valkoisilla suorakulmioilla.

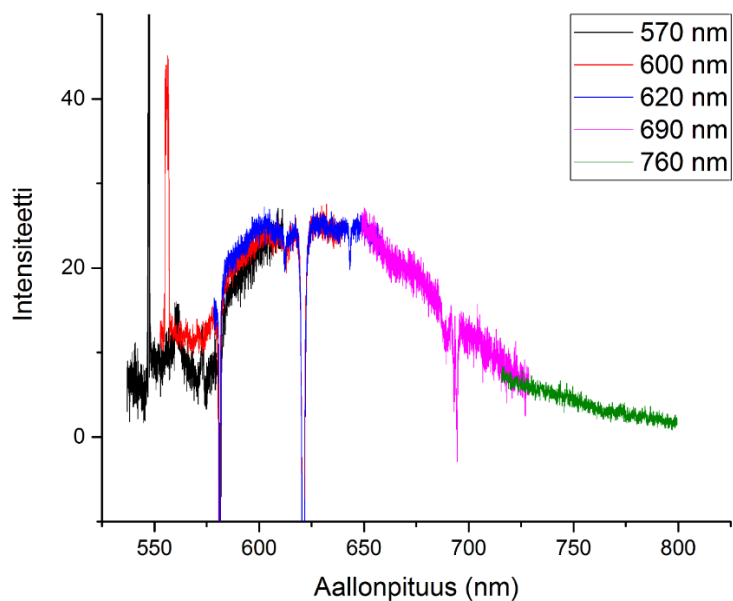


Kuva 78. Keskiarvospektrit keskiaallonpituuden ollessa 760 nm.

Hapetusalueiden 1.5 ja 2.0 spektristä vähennettiin grafeenin spektri erikseen jokaisella mittausalueella, ja saadut spektrit normitettiin siten, että 600 nm ja 620 nm keskikohdan spektrit normitettiin 570 nm keskikohdan spektrin mittausalueen viimeiseen mittauspisteeseen, 690 nm spektri normitettiin 620 nm spektrin viimeiseen mittauspisteeseen ja 760 nm spektri normitettiin 690 nm spektrin viimeiseen mittauspisteeseen. Näin saatiin spektrit, jotka on esitetty kuvissa 79 ja 80. Kokonaisluminesenssi on laaja, ja sen keskikohta on noin 630 nm kohdalla.

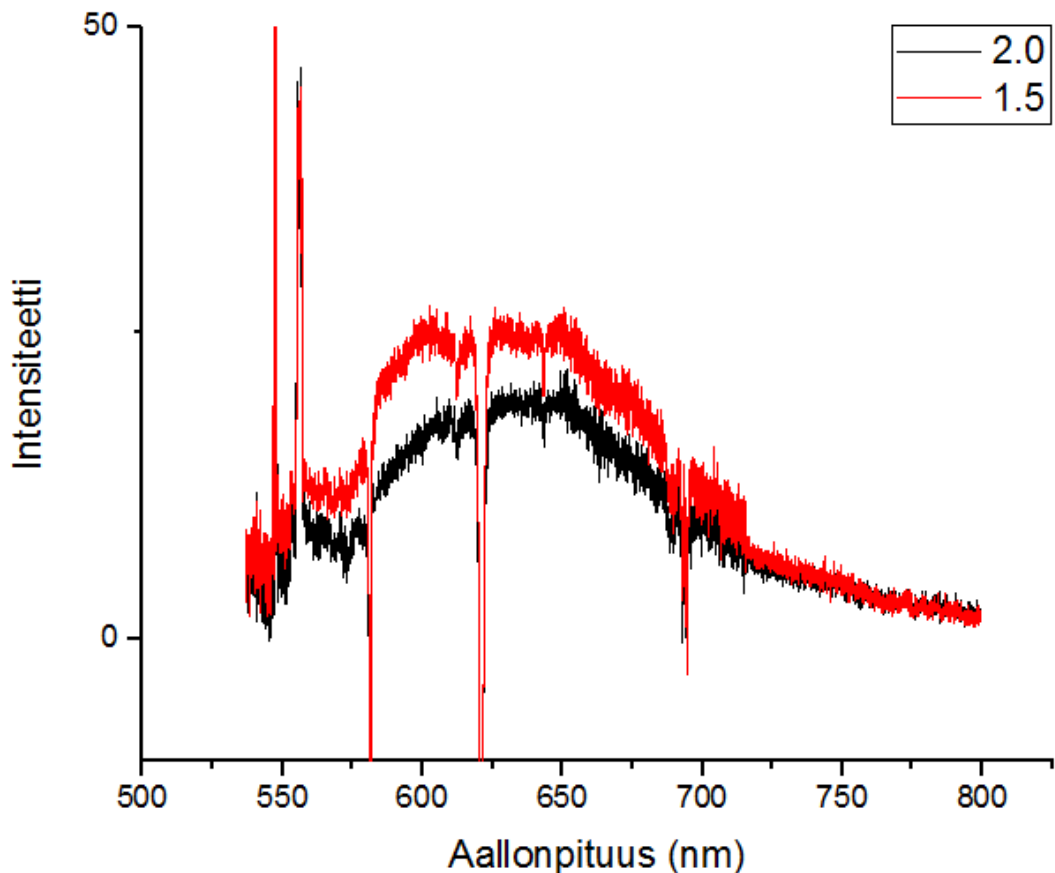


Kuva 79. Hapetusalueen 2.0 spektri.

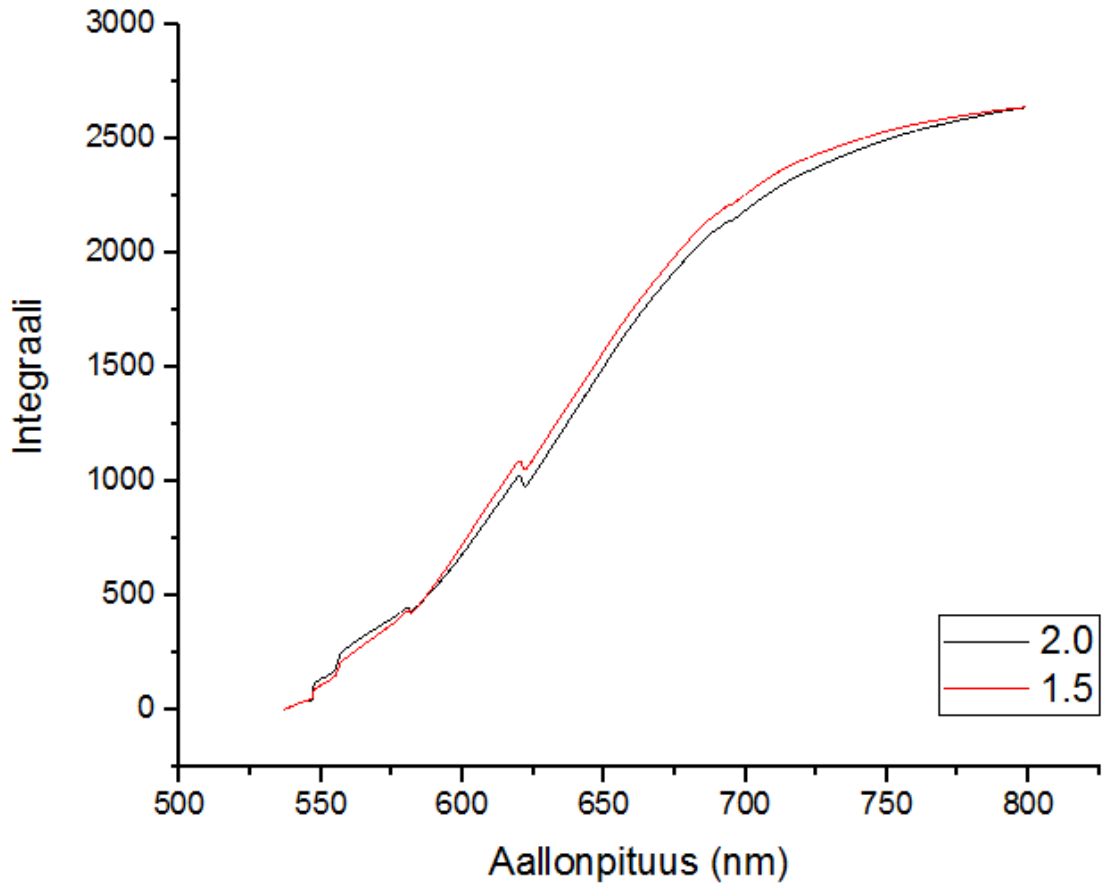


Kuva 80. Hapetusalueen 1.5 spektri.

Eri mittausalueiden spektrit yhdistettiin siten, että 570 nm spektri piirrettiin 600 nm spektrin aloituspisteeseen asti, 600 nm spektri piirrettiin 620 nm spektrin aloituspisteeseen asti, 620 nm spektri piirrettiin 690 nm spektrin aloituspisteeseen asti ja 690 nm spektri piirrettiin 760 nm spektrin aloituspisteeseen asti. Yhdistetyt spektrit koottiin kuvaan 81. Spektrit integroitiin ja alueen 1.5 spektrin kumulatiivisen integraalin maksimiarvo normalisoitiin alueen 2.0 spektrin kumulatiivisen integraalin maksimiarvoon. Normalisoidut kumulatiiviset integraalit on esitetty kuvassa 82. Normalisoitujen integraalien puoliväli on 1320, joka saavutetaan alueen 2.0 integraalilla 640 nm kohdalla ja alueen 1.5 integraalilla 637 nm kohdalla. Alueen 1.5 luminesenssin keskikohta on siis hieman lyhyemmällä aallonpituudella kuin alueen 2.0 luminesenssin keskikohta. Näiden tulosten perusteella luminesenssi siis siirtyy kohti pidempää aallonpituutta hapetusasteen kasvaessa. Mittauksen tarkkuuden puitteissa ero ei kuitenkaan ole merkittävä. Lisäksi kahden mittauspisteen perusteella ei voida saada kovin tarkkoja tuloksia.

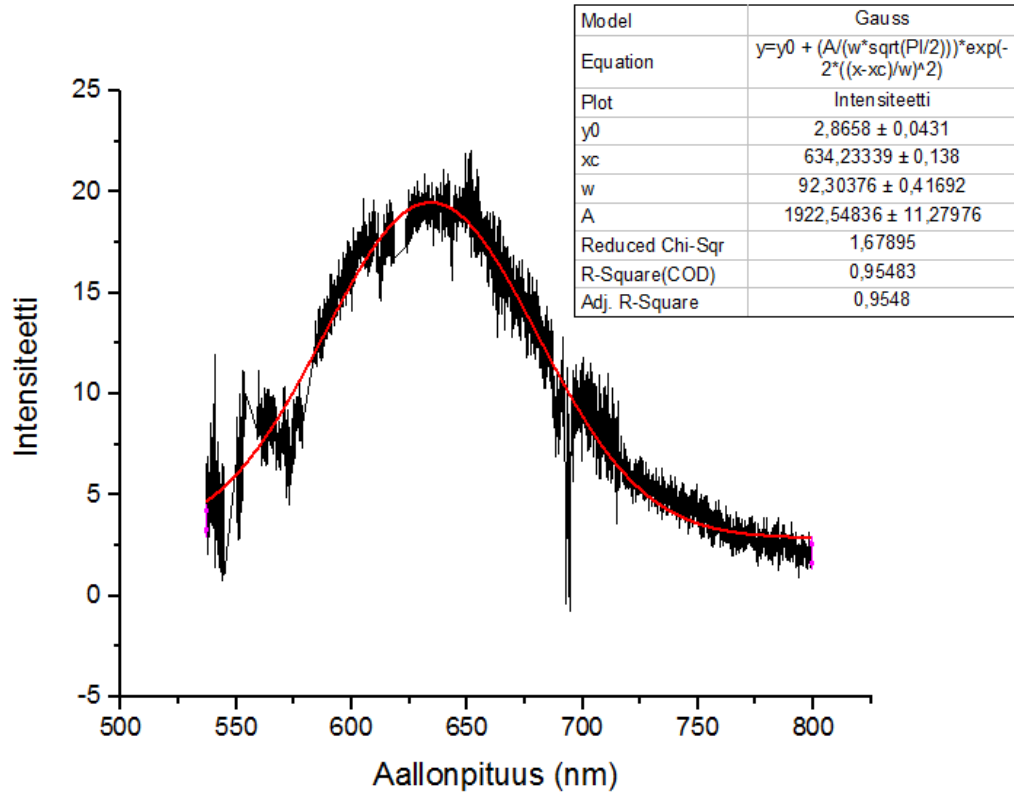


Kuva 81. Eri mittausalueista yhdistetyt spektrit.

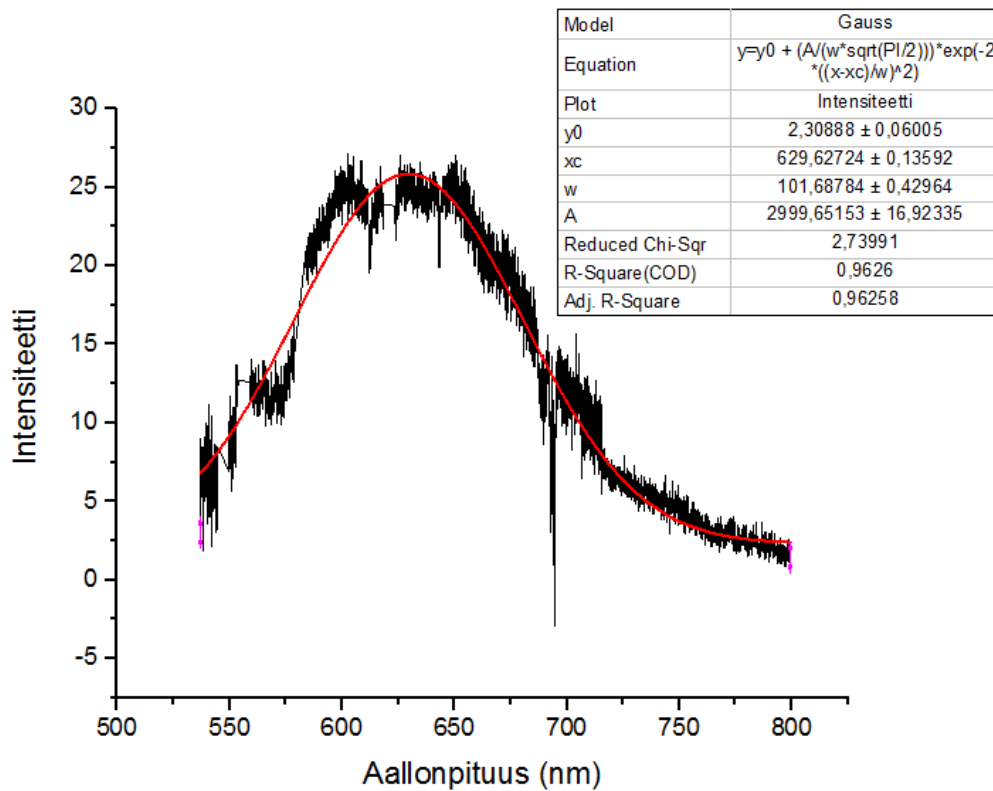


Kuva 82. Yhdistettyjen spektrien kumulatiivinen integraali.

Luminesenssin muuttumista grafeenioksidin hapetusasteen muuttuessa tutkittiin myös tekemällä spektriin epälineaarinen gaussinen sovitus. Tätä varten spektreistä poistettiin 547 nm, 556–557 nm, 581 nm ja 621 nm kohdalla olevat spektrit poistamalla näiden piikkien ympäriltä mittauspisteet  $\pm 2,5$  nm alueelta. Spektrit ja sovitukset on piirretty kuviin 83 ja 84. Kuvissa näkyvät myös sovitusparametrit. Alueen 2.0 luminesenssin puoliväli on sovituksen perusteella 634 nm ja alueen 1.5 630 nm. Alueen 1.5 luminesenssin keskikohta on siis hieman lyhyemmällä aallonpituudella kuin alueen 2.0 luminesenssin keskikohta, mikä vastaa kumulatiivisesta integraalista saatua tulosta. Tämäkään ero ei kuitenkaan ole mittauksen tarkkuuden kannalta merkittävä.



Kuva 83. Hapetusalueen 2.0 sovitettu spektri. Spektri on esitetty mustalla viivalla ja epälineaarinen gaussinen sovitus punaisella viivalla.



Kuva 84. Hapetusalueen 1.5 sovitettu spektri. Spektri on esitetty mustalla viivalla ja epälineaarinen gaussinen sovitus punaisella viivalla.



## 8 YHTEENVETO

Grafeeni on yksikerroksinen hiililevy ja grafeenioksidi on sen hapettunut muoto. Grafeenilla ja grafeenioksidilla on mielenkiintoisia ominaisuuksia, joita voidaan hyödyntää useissa sovelluksissa. Yksi grafeenioksidin mielenkiintoinen ominaisuus on sen kyky luminoida. Sen luminesenssin on havaittu riippuvan hapetusasteesta, pH:sta, viritysaallonpituudesta ja konsentraatiosta.

Luminesenssi voi aiheutua grafeenioksidin  $sp^2$ -alueista kvanttirajoituksen takia.<sup>26</sup> Eda *et al.*<sup>50</sup> ovat tukeneet tätä teoriaa hapetusastetutkimuksilla ja DFT-laskuilla sekä todenneet, että alueiden tulee olla erittäin pieniä riittävän energia-aukon syntymiseksi. Hapetusasteen vähentyessä  $sp^2$ -alueita tulee lisää ja ne lopulta liittyvät yhteen. Dong *et al.*<sup>51</sup> sekä Kozawa *et al.*<sup>51</sup> ovat arvelleet viritysaallonpituudesta riippuvan luminesenssin syntyvän näiden alueiden eri koosta. Viritysaallonpituudesta riippuvan emission on kuitenkin havaittu katoavan poolisessa liuottimessa 80 °C lämpötilassa, poolittomassa liuottimessa ja grafeenioksidin ollessa lasipinnalla, minkä takia on epäilty voivatko  $sp^2$ -alueet selittää täysin luminesenssin ominaisuuksia.

Chien *et al.*<sup>48</sup> ovat ehdottaneet pitkän aallonpituuden piikin aiheutuvan rakennevirheistä johtuvista lokalisoiduista tiloista. Luminesenssin riippuvuutta hapetusasteesta on selitetty rakennevirheiden vähenemisellä pelkistymisen aikana. Shang *et al.*<sup>49</sup> ovat tukeneet teoriaa lokalisoituneista tiloista DFT-laskuilla. Hiilialueiden lisäksi alueiden reunojen happea sisältävien funktionaalisten ryhmien on arveltu osallistuvan luminesenssin syntymiseen. Luminesenssin pH-riippuvuuden syyksi on arveltu erilaisten happea sisältävien funktionaalisten ryhmien protonaatiota ja deprotonaatiota pH:n muuttuessa.<sup>45, 58, 59</sup> Tämä tarkoittaa, että myös nämä ryhmät osallistuvat luminesenssin syntymiseen. Cushing *et al.*<sup>54</sup> ovat selittäneet luminesenssin viritysaallonpituusriippuvuutta punareunavaikutuksella.

Du *et al.*<sup>35</sup> ovat väittäneet, että luminesenssin konsentraatorippuvuus ei selity millään aiemmin ehdotetulla mekanismilla ja ehdottaneet pitkän aallonpituuden piikin syntyvän eksimeerin muodostumisesta. Konsentraatorippuvuuden on havaittu muistuttavan monien polyaromaattisten yhdisteiden konsentraatorippuvuutta. Grafeenioksidin rakenteessa on samanlaisia ryhmiä kuin polyaromaattisilla yhdisteillä. Näiden yhdisteiden lyhyemmän aallonpituuden luminesenssiipiikki aiheutuu monomeerista ja

laaja pidemmän aallonpituuden piikki eksimeerin muodostumisesta, joten saman arveltiin olevan totta myös grafeenioksidille.

Grafeenioksidin luminesenssin mekanisme ei edelleenkään ymmärretä täysin, ja tässä aiheessa riittää vielä tutkittavaa. Mekanismin tutkiminen on kuitenkin lisääntynyt paljon viime vuosina, ja jo nyt sitä voidaan ymmärtää paremmin. Vaikkei mekanisme vielä täysin ymmärretäkään, luminesenssia voidaan jo hyödyntää sovelluskohteissa, kuten solukuvauksessa.

Kokeellisessa osassa mitattiin kaupallisesta grafeenioksidista valmistettujen grafeenioksidiliuosten ja kiinteiden näytteiden luminesenssispektrejä luminesenssispektrometrillä ja Raman-laitteistolla. Lisäksi tutkittiin kaksifotonihapetetun grafeenin luminesenssia Raman-laitteistolla. Grafeenioksidiliuoksilla havaittiin luminesenssispektrometrimittauksissa laaja luminesenssi, joka vastaa suhteellisen hyvin aiempien tutkimusten pitkän aallonpituuden piikkiä. Luminesenssi siirtyy kohti punaista viritysaallonpituuden kasvaessa, mikä vastaa aiempia tutkimustuloksia. Kiinteissä näytteissä ei havaittu luminesenssia luminesenssispektrometrimittauksissa. Raman-laitteistolla mitattaessa liuokset mitattiin ensin muovikyyvetissä, mutta se aiheutti spektriin niin voimakkaan taustan, että jatkomittaukset tehtiin kvartsikyyvetissä. Kvartsikyyvetissä mitattujen liuosten havaittiin luminoivan voimakkaasti. Samoin kiinteän grafeenioksidin spektri mitattiin ensin lasialustan päällä kuivatuista näytteistä. Mitatut spektrit vastasivat hyvin aiempia grafeenioksidin Raman-spektrejä. Mittauksia jatkettiin kalsiumfluoridin päällä kuivatuista näytteistä, koska lasin epäiltiin aiheuttavan spektrille hieman taustaa. Näissä mittauksissa myös kiinteiden näytteiden havaittiin luminoivan voimakkaasti.

Kaksifotonihapetetettujen grafeeninäytteiden havaittiin luminoivan laajalla alueella, jonka keskikohta on noin 630 nm kohdalla. Kaksifotonihapetetuissa grafeeninäytteissä ei ole aiemmin havaittu luminesenssia. Luminesenssi on voimakkainta alueella, joka oli hapetettu 1,5 s hapetusajalla. D- ja G-piikkien suhteen havaittiin ensin kasvavan hapetusasteen kasvaessa ja saavuttavan maksiminsa 1,0 s hapetusajalla. Kumulatiivisen integroinnin ja epälineaarisen gaussisen sovituksen perusteella luminesenssi siirtyy kohti punaista hapetusasteen kasvaessa. Kumulatiivisen integroinnin ja epälineaarisen gaussisen sovituksen tuloksia ei voida kuitenkaan pitää mittausten tarkkuuden takia luotettavina.

Tutkimusta voitaisiin jatkaa hapettamalla grafeenioksidialueita kahta sekuntia pidemmillä hapetusajoilla, ja tutkimalla näiden näytteiden avulla hapetusaste riippuvuutta. Kuvantamista voitaisiin myös tehdä 633 nm laserilla, jolloin voitaisiin tutkia luminesenssin riippuvuutta viritysaallonpituudesta.

**VIITTEET**

1. A. K. Geim and K. S. Novoselov, The rise of graphene, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183-191.
2. S. Eigler and A. Hirsch, Chemistry with graphene and graphene oxide - Challenges for synthetic chemists, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7720-7738.
3. A. Martín and A. Escarpa, Graphene: The cutting-edge interaction between chemistry and electrochemistry, *TrAC.* **2014**, *56*, 13-26.
4. S. K. Pal, Versatile photoluminescence from graphene and its derivatives, *Carbon.* **2015**, *88*, 86-112.
5. J. I. Parades, S. Villar-Rodil, A. Martínez-Alonso and J. M. D. Tascón, Graphene oxide dispersions in organic solvents, *Langmuir.* **2008**, *24*, 10560-10564.
6. H. He, J. Klinowski, M. Forster and A. Lerf, A new structural model for graphite oxide, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *287*, 53-56.
7. D. R. Dreyer, R. S. Ruoff and C. W. Bielawski, From conception to realization: An historical account of graphene and some perspectives for its future, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9336-9344.
8. B. C. Brodie, On the atomic weight of graphite, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **1859**, *149*, 249-259.
9. J. D. Bernal, The structure of graphite, *Proc. R. Soc. A.* **1924**, *106*, 749-73.
10. P. R. Wallace, The band theory of graphite, *Phys. Rev.* **1947**, *71*, 622-634.
11. W. S. Hummers Jr. and R. E. Offeman, Preparation of graphitic oxide, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1339.
12. H. P. Boehm, A. Clauss, G. O. Fischer and U. Hofmann, Dünnsche Kohlenstoff-folien, *Z. Naturforsch. Sect. B J. Chem. Sci.* **1962**, *17*, 150-153.
13. V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker and S. Seal, Graphene based materials: Past, present and future, *Prog Mater Sci.* **2011**, *56*, 1178-1271.
14. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science.* **2004**, *306*, 666-669.
15. A. K. Geim, Random walk to graphene (Nobel lecture), *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6966-6985.
16. K. S. Novoselov, Nobel Lecture: Graphene: Materials in the Flatland, *Rev. Mod. Phys.* **2011**, *83*, 837-849.
17. K. S. Novoselov, V. I. Fal'ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab and K. Kim, A roadmap for graphene, *Nature.* **2012**, *490*, 192-200.

18. Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'ko, J. J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. C. Ferrari and J. N. Coleman, High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 563-568.
19. L. Jiao, L. Zhang, X. Wang, G. Diankov and H. Dai, Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes, *Nature.* **2009**, *458*, 877-880.
20. A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus and K. Jing, Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 30-35.
21. X. Li, W. Cai, L. Colombo and R. S. Ruoff, Evolution of graphene growth on Ni and Cu by carbon isotope labeling, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 4268-4272.
22. W. A. de Heer, C. Berger, X. Wu, P. N. First, E. H. Conrad, X. Li, T. Li, M. Sprinkle, J. Hass, M. L. Sadowski, M. Potemski and G. Martinez, Epitaxial graphene, *Solid State Commun.* **2007**, *143*, 92-100.
23. J. Hass, W. A. De Heer and E. H. Conrad, The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene, *J. Phys. Condens. Matter.* **2008**, *20*, 323202, 1-27.
24. A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth and A. K. Geim, Raman spectrum of graphene and graphene layers, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 187401, 1-4.
25. S. M. -M Dubois, Z. Zanolli, X. Declerck and J. -C Charlier, Electronic properties and quantum transport in Graphene-based nanostructures, *Eur. Phys. J. B.* **2009**, *72*, 1-24.
26. Z. Luo, P. M. Vora, E. J. Mele, A. T. C. Johnson and J. M. Kikkawa, Photoluminescence and band gap modulation in graphene oxide, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 111909, 1-3.
27. P. Avouris and C. Dimitrakopoulos, Graphene: Synthesis and applications, *Mater. Today.* **2012**, *15*, 86-97.
28. H. Gao and H. Duan, 2D and 3D graphene materials: Preparation and bioelectrochemical applications, *Biosens. Bioelectron.* **2015**, *65*, 404-419.
29. D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski and R. S. Ruoff, The chemistry of graphene oxide, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 228-240.
30. M. Hirata, T. Gotou, S. Horiuchi, M. Fujiwara and M. Ohba, Thin-film particles of graphite oxide 1: High-yield synthesis and flexibility of the particles, *Carbon.* **2004**, *42*, 2929-2937.

31. L. Staudenmaier, Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1898**, *31*, 1481-1487.
32. O. C. Compton and S. T. Nguyen, Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: Versatile building blocks for carbon-based materials, *Small.* **2010**, *6*, 711-723.
33. F. Perrozzi, S. Prezioso and L. Ottaviano, Graphene oxide: From fundamentals to applications, *J. Phys. Condens. Matter.* **2015**, *27*, 013002, 1-21.
34. D. Li, M. B. Müller, S. Gilje, R. B. Kaner and G. G. Wallace, Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 101-105.
35. D. Du, H. Song, Y. Nie, X. Sun, L. Chen and J. Ouyang, Photoluminescence of Graphene Oxide in Visible Range Arising from Excimer Formation, *J. Phys. Chem. C.* **2015**, *119*, 20085-20090.
36. Q. Mei, K. Zhang, G. Guan, B. Liu, S. Wang and Z. Zhang, Highly efficient photoluminescent graphene oxide with tunable surface properties, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7319-7321.
37. T. V. Cuong, V. H. Pham, Q. T. Tran, S. H. Hahn, J. S. Chung, E. W. Shin and E. J. Kim, Photoluminescence and Raman studies of graphene thin films prepared by reduction of graphene oxide, *Mater Lett.* **2010**, *64*, 399-401.
38. L. J. Cote, F. Kim and J. Huang, Langmuir-blodgett assembly of graphite oxide single layers, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1043-1049.
39. F. Han, S. Yang, W. Jing, Z. Jiang, H. Liu and L. Li, A study on near-UV blue photoluminescence in graphene oxide prepared by Langmuir-Blodgett method, *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *345*, 18-23.
40. I. Chorkendorff and J. W. Niemantsverdriet, *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, Painos, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Saks, 2003.
41. Y. Dong, J. Shao, C. Chen, H. Li, R. Wang, Y. Chi, X. Lin and G. Chen, Blue luminescent graphene quantum dots and graphene oxide prepared by tuning the carbonization degree of citric acid, *Carbon.* **2012**, *50*, 4738-4743.
42. Z. Qian, C. Wang, G. Du, J. Zhou, C. Chen, J. Ma, J. Chen and H. Feng, Multicolour fluorescent graphene oxide by cutting carbon nanotubes upon oxidation, *CrystEngComm.* **2012**, *14*, 4976-4979.
43. J. Qian, D. Wang, F. -H Cai, W. Xi, L. Peng, Z. -F Zhu, H. He, M. -L Hu and S. He, Observation of multiphoton-induced fluorescence from graphene oxide

- nanoparticles and applications in in vivo functional bioimaging, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10570-10575.
44. P. Dutta, D. Nandi, S. Datta, S. Chakraborty, N. Das, S. Chatterjee, U. C. Ghosh and A. Halder, Excitation wavelength dependent UV fluorescence of dispersed modified graphene oxide: Effect of pH, *J Lumin.* **2015**, *168*, 269-275.
  45. S. Kochmann, T. Hirsch and O. S. Wolfbeis, The pH dependence of the total fluorescence of graphite oxide, *J. Fluoresc.* **2012**, *22*, 849-855.
  46. J. -L Chen and X. -P Yan, Ionic strength and pH reversible response of visible and near-infrared fluorescence of graphene oxide nanosheets for monitoring the extracellular pH, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3135-3137.
  47. X. Sun, Z. Liu, K. Welsher, J. T. Robinson, A. Goodwin, S. Zaric and H. Dai, Nano-graphene oxide for cellular imaging and drug delivery, *Nano Res.* **2008**, *1*, 203-212.
  48. C. -T Chien, S. -S Li, W. -J Lai, Y. -C Yeh, H. -A Chen, I. -S Chen, L. -C Chen, K. -H Chen, T. Nemoto, S. Isoda, M. Chen, T. Fujita, G. Eda, H. Yamaguchi, M. Chhowalla and C. -W Chen, Tunable photoluminescence from graphene oxide, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6662-6666.
  49. J. Shang, L. Ma, J. Li, W. Ai, T. Yu and G. G. Gurzadyan, The origin of fluorescence from graphene oxide, *Sci. Rep.* **2012**, *2*, 792, 1-8.
  50. G. i. Eda, Y. -Y Lin, C. Mattevi, H. Yamaguchi, H. -A Chen, I-S Chen, C. -W Chen and M. Chhowalla, Blue Photoluminescence from Chemically Derived Graphene Oxide, *Adv Mater.* **2010**, *22*, 505-509.
  51. D. Kozawa, X. Zhu, Y. Miyauchi, S. Mouri, M. Ichida, H. Su and K. Matsuda, Excitonic photoluminescence from nanodisc states in graphene oxides, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 1754-1759.
  52. D. Chen, H. Feng and J. Li, Graphene oxide: Preparation, functionalization, and electrochemical applications, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 6027-6053.
  53. G. Xin, Y. Meng, Y. Ma, D. Ho, N. Kim, S. M. Cho and H. Chae, Tunable photoluminescence of graphene oxide from near-ultraviolet to blue, *Mater Lett.* **2012**, *74*, 71-73.
  54. S. K. Cushing, M. Li, F. Huang and N. Wu, Origin of strong excitation wavelength dependent fluorescence of graphene oxide, *ACS Nano.* **2014**, *8*, 1002-1013.
  55. T. V. Cuong, V. H. Pham, E. W. Shin, J. S. Chung, S. H. Hur, E. J. Kim, Q. T. Tran, H. H. Nguyen and P. A. Kohl, Temperature-dependent photoluminescence from chemically and thermally reduced graphene oxide, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *99*, 041905, 1-3.

56. S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen and R. S. Ruoff, Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon*. **2007**, *45*, 1558-1565.
57. D. Kozawa, Y. Miyauchi, S. Mouri and K. Matsuda, Exploring the origin of blue and ultraviolet fluorescence in graphene oxide, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 2035-2040.
58. X. -F Zhang, X. Shao and S. Liu, Dual fluorescence of graphene oxide: A time-resolved study, *J Phys Chem A*. **2012**, *116*, 7308-7313.
59. C. Galande, A. D. Mohite, A. V. Naumov, W. Gao, L. Ci, A. Ajayan, H. Gao, A. Srivastava, R. Bruce Weisman and P. M. Ajayan, Quasi-molecular fluorescence from graphene oxide, *Sci. Rep.* **2011**, *1*, 85, 1-5.
60. A. P. Demchenko, The red-edge effects: 30 years of exploration, *Lumin.* **2002**, *17*, 19-42.
61. B. J. Schwartz, Conjugated Polymers As Molecular Materials: How Chain Conformation and Film Morphology Influence Energy Transfer and Interchain Interactions, *Annu Rev Phys Chem.* **2003**, *54*, 141-172.
62. S. Vempati and T. Uyar, Fluorescence from graphene oxide and the influence of ionic, p-p Interactions and heterointerfaces: Electron or energy transfer dynamics, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 21183-21203.
63. Joseph R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3. Painos, Springer Science+Business Media, LLC, USA, 2006.
64. J. -L Li, B. Tang, B. Yuan, L. Sun and X. -G Wang, A review of optical imaging and therapy using nanosized graphene and graphene oxide, *Biomaterials*. **2013**, *34*, 9519-9534.
65. J. Aumanen, A. Johansson, J. Koivistoinen, P. Myllyperkiö and M. Pettersson, Patterning and tuning of electrical and optical properties of graphene by laser induced two-photon oxidation, *Nanoscale*. **2015**, *7*, 2851-2855.
66. V. I. Lobyshev, R. E. Shikhlinskaya and B. D. Ryzhikov, Experimental evidence for intrinsic luminescence of water, *J Mol Liq.* **1999**, *82*, 73-81.
67. An Introduction to Fluorescence Spectroscopy, <http://www.chem.uci.edu/~dmitryf/manuals/Fundamentals/Fluorescence%20Spectroscopy.pdf>, PerkinElmer, Inc., (17.11.2015).
68. P. A. Temple and C. E. Hathaway, Multiphonon Raman spectrum of silicon, *Phys. Rev. B*. **1973**, *7*, 3685-3697.



69. D. J. Lockwood, Z. H. Lu and J. -M Baribeau, Quantum confined luminescence in Si/SiO<sub>2</sub> superlattices, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 76, 539-541.
70. D. S. Sutar, P. K. Narayanam, G. Singh, V. D. Botcha, S. S. Talwar, R. S. Srinivasa and S. S. Major, Spectroscopic studies of large sheets of graphene oxide and reduced graphene oxide monolayers prepared by Langmuir-Blodgett technique, *Thin Solid Films.* **2012**, 520, 5991-5996.