Agenzia nazionale per le nuove tecnologie,
l'energia e lo sviluppo economico sostenibile

MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO



Sintesi di Grafene e Ossido di Grafene (GO) mediante metodi di esfoliazione chimica e ossidazione della grafite commerciale

R.M. Mancini, M.L. Grilli, Lorenzo Petrucci, S. Stendardo

Report RdS/PAR2015/215

SINTESI DI GRAFENE E OSSIDO DI GRAFENE (GO) MEDIANTE METODI DI ESFOLIAZIONE CHIMICA E OSSIDAZIONE DELLA GRAFITE COMMERCIALE

R.M. Mancini, M.L. Grilli, L. Petrucci, S. Stendardo (ENEA)

Settembre 2016

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA
Piano Annuale di Realizzazione 2015
Area: Generazione di energia elettrica con basse emissioni di carbonio
Progetto: Cattura e sequestro della CO_2 prodotta dall'uso di combustibili fossili
Obiettivo: Sviluppo di sorbenti solidi a base di CaO: utilizzo del grafene e di materiali a base di alluminio e silicio per la deposizione del calcio
Responsabile del Progetto: F.R. Picchia, ENEA

Si ringraziano: la Prof. Marta Feroci dell'Università degli Studi di Roma La Sapienza, Dipartimento S.B.A.I., per le stimolanti discussioni sull'ossido di grafene, il Sig. Massimo De Francesco (ENEA, SSPT-PROMAS-MATPRO) per la collaborazione nelle misure spettrofotometriche sulle soluzioni di grafene, il Dr. Mauro Falconieri (ENEA-FSN-TECFIS) per le misure di spettroscopia Raman, ed il Dr. Luciano Pilloni (ENEA, SSPT-PROMAS-MATPRO) per le micrografie SEM.

Indice

SOMMARIO 4

1 INTRODUZIONE 5

2 DESCRIZIONE DELL'ATTIVITÀ SVOLTA E RISULTATI 7

2.1 SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DEL GRAFENE 7

2.1.1 Sintesi del grafene: esfoliazione in fase liquida della grafite (LPE) *7*

2.1.2 Sintesi e caratterizzazione delle sospensioni di grafite esfoliata *9*

2.2 SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DELL'OSSIDO DI GRAFENE (GO) 13

2.2.1 Sintesi dell'ossido di grafene *14*

2.2.2 Caratterizzazione dell'ossido di grafene *15*

2.2.3 Deposizione di film di GO mediante la tecnica dello spin coating *16*

2.3 RIDUZIONE TERMICA DELL'OSSIDO DI GRAFENE 20

3 CONCLUSIONI 22

4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI 22

5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI 23

Sommario

In questo rapporto tecnico sono descritti i processi di fabbricazione di grafene, ossido di grafene (GO) ed ossido di grafene ridotto (rGO) e i risultati della loro caratterizzazione ottica, morfologica, chimica e strutturale. L'obiettivo dell'attività di ricerca nasce dall'esigenza di verificare le potenzialità di questi materiali di essere utilizzati come sorbenti solidi innovativi e più efficienti per la cattura della CO_2, caratterizzati da minore impatto ambientale e minori costi. In particolare, si punta allo sviluppo di metodi di cattura con sorbenti solidi e membrane basati su materiale composito formato da calcio/ossido di calcio e nanostrutture a base di carbonio (grafene e ossido di grafene ridotto) per la separazione della CO_2 ad alta temperatura (>550 °C).

È stata sviluppata la sintesi dei materiali seguendo quanto più possibile criteri di eco-sostenibilità ed innovazione rispetto a quanto riportato in letteratura.

Le procedure di sintesi dell'ossido di grafene (GO) sono state modificate al fine di ridurre al minimo le quantità di reagenti chimici a più elevato impatto ambientale come l'acido solforico. I materiali cresciuti in fase liquida sono stati poi depositati in forma di film su diversi tipi di substrato (quarzo, silicio e ossido di zirconio stabilizzato con ossido di ittrio) mediante drop casting e spin coating, oppure essiccati in polvere.

I film e le polveri di GO sono state sottoposte a trattamento termico in ambiente riducente per ottenere ossido di grafene ridotto (rGO).

Per la produzione di grafene, partendo da grafite, si è seguito l'approccio Top-down, in cui i piani della grafite, dispersa in fase liquida, sono esfoliati mediante gli ultrasuoni: Liquid Phase Exfoliation (LPE).

L'efficacia di tale metodo (LPE) nel produrre grafene, dipende dalle caratteristiche della grafite di partenza e dalle proprietà chimico-fisiche della fase liquida utilizzata.

Diversi mezzi liquidi sono stati testati e ottimi risultati sono stati ottenuti utilizzando anche solo acqua senza altri additivi quali surfattanti, ecc.

Il metodo Top-down ha il vantaggio di essere versatile, potenzialmente scalabile e poco costoso. Inoltre gli inchiostri di grafene ottenuti possono essere utilizzati, ad esempio, per la fabbricazione di membrane, per lo storage e la produzione di film sottili. Lo svantaggio è la bassa concentrazione di grafene (dell'ordine di 0.1 mg/litro) ottenibile mediante tale metodo.

Il grafene e l'ossido di grafene, in soluzione e sotto forma sia di film sia di polveri, sono stati caratterizzati utilizzando la spettrofotometria UV-Vis per la misura dell'assorbimento ottico, le spettroscopie infrarossa (FT-IR) e Raman per lo studio dei legami chimici, ed il microscopio elettronico a scansione (FE-SEM) per lo studio della morfologia. Inoltre, l'analisi termogravimetrica TG/DTA utilizzata per determinare la stabilità termica dei materiali ha consentito di studiare il processo di riduzione dell'ossido di grafene in ambiente controllato di $Ar+H_2$.

Infine, sono state eseguite prove preliminari di sintesi di materiali funzionalizzati con Ca. I risultati della caratterizzazione dei materiali funzionalizzati, ancora in corso, saranno riportati come previsto nel rapporto del prossimo anno.

1 INTRODUZIONE

Il grafene sta ricevendo recentemente una crescente attenzione per le sue eccezionali proprietà elettroniche, termiche, ottiche e meccaniche che lo rendono promettente per applicazione come materiale innovativo in transistori, batterie, celle solari, supercapacitori, sensori di gas, sorbenti o separatori di gas, etc..
Il grafene è uno strato di atomi di carbonio organizzati secondo una struttura cristallina a celle esagonali. E' un materiale bidimensionale costituito da atomi di carbonio con ibridizzazione sp^2, in cui tre dei quattro elettroni di valenza partecipano al legame con i primi vicini (legame σ), mentre il quarto è delocalizzato in un orbitale elettronico orientato perpendicolarmente al piano (legame π).
E' un semiconduttore a gap nulla, con elevata conducibilità elettronica dovuta all'elevatissima mobilità degli elettroni di conduzione ed elevata conducibilità termica. E' inoltre uno dei materiali più resistenti in natura, con modulo elastico di 1 TPa, superiore a quello del diamante, ed elevata resistenza a trazione (130 GPa). Ha una superficie molto elevata, circa 100-1000 volte quella di una tipica molecola organica. Il grafene puro è insolubile e poco reattivo chimicamente, mentre il grafene funzionalizzato può essere reso solubile in diversi solventi.

L'approccio originario Top-down di esfoliazione meccanica della grafite ha prodotto grafene di ottima qualità, ma con bassa resa. Di conseguenza, sono stati tentati approcci alternativi, sempre di tipo Top-down, quali l'esfoliazione della grafite in fase liquida e l'esfoliazione chimica mediante ossidazione della stessa a ossido di grafene (GO) e successiva riduzione (rGO), o Bottom-up quali la crescita mediante deposizione chimica da fase vapore (Chemical Vapour Deposition, CVD).
L'esfoliazione in fase liquida consiste nella separazione dei piani di grafite mediante sonicazione in opportuno solvente, generalmente di natura organica. I solventi organici dipolari aprotici quali NMP (N-metil-2-pirrolidone) e DMF (N,N-dimetilformammide) o l'acqua con l'aggiunta di tensioattivi, sono tra quelli maggiormente convenienti perché garantiscono una buona stabilizzazione del grafene in soluzione liquida e ne limitano la riaggregazione. Anche in questo caso la resa del processo non è elevata.

Un metodo per la produzione di grafene a basso costo e su larga scala è la sintesi in fase liquida di ossido di grafene (GO) a partire da grafite e la successiva riduzione a ossido di grafene ridotto (rGO). L'ossidazione della grafite avviene in presenza di acidi e forti agenti ossidanti. Il processo di riduzione può essere di tipo termico, chimico, elettrochimico, indotto da radiazione o da ageing, etc. Il grafene che si ottiene in questo modo (rGO) ha proprietà elettroniche di gran lunga inferiori rispetto a quelle del grafene puro, a causa dei difetti che si creano nella struttura durante la formazione del GO e che non vengono eliminati nella successiva riduzione. Se l'elevato numero di difetti preclude l'applicazione di rGO in casi in cui è richiesta una elevata conducibilità elettrica del materiale, la loro presenza, favorisce invece la funzionalizzazione e l'utilizzo in varie applicazioni, incluse la cattura e separazione di gas.

La tecnica CVD produce invece grafene di qualità ottica ed elettronica elevata ed ha alcuni vantaggi quali la compatibilità con i processi industriali e la possibilità di "trasferire" il grafene cresciuto su qualsiasi tipo di substrato, anche su larga area. Le proprietà elettriche del grafene prodotto mediante CVD sono largamente superiori a quelle del grafene prodotto mediante esfoliazione in fase liquida, ma lo svantaggio consiste nei costi elevati e nella difficoltà, spesso, di trasferire il grafene su substrato evitando la formazione di cricche o difetti che ne possano compromettere le proprietà elettriche.
Per quanto riguarda le applicazioni in membrane e sorbenti per la separazione di gas, l'ossido di grafene ha delle grandi potenzialità grazie alla sua struttura laminare, alla grande area superficiale e alla presenza di ossigeno legato in forma di gruppi carbossilici, idrossilici ed epossidici. La presenza di questi gruppi funzionali rende l'ossido di grafene fortemente idrofilo e quindi facilmente disperdibile in acqua. Il GO può quindi essere funzionalizzato con una grande varietà di molecole che ne possono modificare opportunamente la reattività. In aggiunta, i difetti creati durante il processo di ossidazione e riduzione,

l'elevata stabilità chimica e termica e la resistenza meccanica, rendono rGO molto promettente per la separazione e la cattura dei gas.
Alcuni lavori sulle proprietà di assorbimento della CO_2 da parte di materiali nanostrutturati a base di carbonio, inclusi fullereni e nanotubi, sono riportati in letteratura [1-8], insieme a studi molto più recenti sulle proprietà di grafene e ossido di grafene [9-12].

2 Descrizione dell'attività svolta e risultati

Negli anni passati presso i nostri laboratori sono stati condotti studi sulle capacità sorbenti di alcuni materiali, inclusi materiali a base di Ca. L'idea che è alla base di questa nuova attività sperimentale è lo sviluppo di un materiale composito formato da calcio/ossido di calcio e nanostrutture a base di carbonio (grafene/ossido di grafene) per la separazione della CO_2 ad alta temperatura (>550 °C).

In quest'anno d'attività è stata studiata la sintesi del grafene e dell'ossido di grafene in vista di un loro possibile utilizzo sia come sorbenti, sia come supporto per i sorbenti a base di Ca nel processo di cattura della CO_2. La sintesi dei materiali è stata eseguita utilizzando in tutti i casi come reagente polvere di grafite commerciale. Il grafene è stato prodotto per esfoliazione della grafite in soluzioni eco-sostenibili mediante il processo di sonicazione, mentre l'ossido di grafene è stato ottenuto mediante sintesi chimica basata sul metodo di Hummers modificato [13] . La scelta dei metodi di sintesi è stata dettata da criteri di economicità e di sostenibilità ambientale. Nel seguito descriveremo i processi di sintesi utilizzati in laboratorio e i risultati ottenuti.

2.1 Sintesi e caratterizzazione del grafene

In letteratura, per la sintesi di materiali 2D a base di carbonio sono presenti prevalentemente due approcci: Bottom up e Top-down. Il primo metodo consiste nel depositare su un substrato metallico (Cu) uno strato mono-layer di grafene ad alta temperatura (900-1200°C) partendo da reagenti in fase gassosa. Il secondo metodo consiste nell'esfoliazione della grafite. Tale metodo è stato scelto in questo anno di attività per la produzione di grafene nel nostro laboratorio.
In particolare, l'esfoliazione della grafite in fase liquida (LPE) è stata eseguita mediante un processo di sonicazione utilizzando mezzi liquidi eco-sostenibili quali H_2O e H_2O+ n-butanolo.

2.1.1 Sintesi del grafene: esfoliazione in fase liquida della grafite (LPE)

Il processo di esfoliazione della grafite richiede il superamento delle forze attrattive di van der Waals tra i piani di grafite che hanno una distanza pari a 3.35A°.
Un metodo semplice ed efficace per produrre grafene è dunque quello di ridurre le forze di van der Waals tra i piani di grafite mediante un "solvente" e, successivamente , tramite la cessione di energia da parte degli ultrasuoni si cerca di superare l'energia di legame tra i piani provocando l'esfoliazione.
Il processo prevede tre steps di seguito descritti:

1. *Dispersione della grafite in un liquido*
2. *Esfoliazione mediante ultrasuoni*
3. *Purificazione*

Dispersione della grafite in un liquido: l'esfoliazione della grafite in ambiente liquido è favorita quando la tensione superficiale della soluzione è vicina a quella della grafite 0.040 (N/m).
A tale proposito in Tabella 1 sono riportate le tensioni superficiali di alcune sostanze. È noto che la tensione superficiale è funzione della temperatura e in particolare diminuisce all'aumentare della stessa. L'acqua ha una tensione superficiale di circa 0.075 N/m a temperatura ambiente, arrivando al valore di circa 0.06 a 100°C. Gli alcoli hanno un valore di tensione superficiale più basso (0.022-0.025 N/m).

In quest'anno d'attività, si è scelto di testare come mezzo liquido di dispersione "solvente", sia *l'acqua distillata pura,* utilizzata per le sue caratteristiche eco-sostenibili, sia una soluzione di *acqua + butanolo al 1.5% peso, la cui tensione superficiale a 60°C è* di circa 0.042 (N/m), valore molto vicino a quello della grafite (0.040N/m) che, come detto precedentemente, favorisce il processo di esfoliazione via sonicazione della stessa.

Tabella 1.*Tensione superficiale (Nm^{-1}) di alcuni liquidi a contatto con l'aria.*

Liquido	Tensione superficiale	Temperatura (°C)
Alcool etilico	0.0223	20
Olio di oliva	0.0320	20
Glicerina	0.0631	20
Acqua	0.0756	0
	0.0728	20
	0.0662	60
	0.0589	100

Esfoliazione mediante ultrasuoni: una strategia versatile e sostenibile per la produrre del grafene mediante esfoliazione della grafite in un liquido, si basa sull'impiego di ultrasuoni.

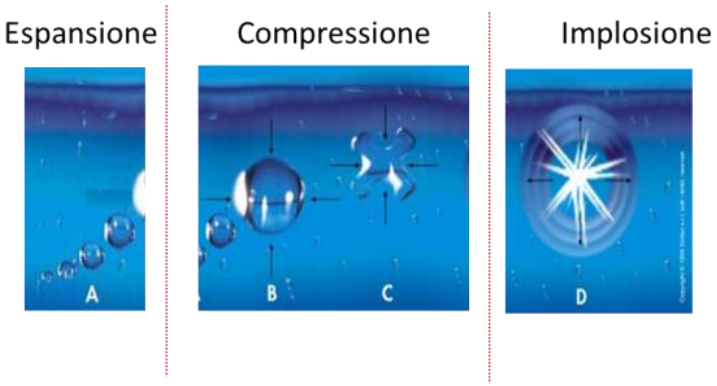


Figura 1. Fasi (A), (B-C) e (D) relative all'effetto di un campo ultrasonico sul liquido di sonicazione.

Quando sottoponiamo un certo quantitativo di acqua a temperatura ambiente ad un intenso campo ultrasonoro si possono osservare tre fasi:

- Durante la prima fase di depressione acustica (pressione negativa), vedi Figura 1 fase A, si crea all'interno del liquido una moltitudine di bollicine microscopiche di gas che si ingrandiscono fino a che dura la fase di depressione acustica (pressione negativa). Questa formazione di bollicine microscopiche di gas è l'inizio della cavitazione, ossia la formazione di cavità gassose all'interno del liquido.
- Durante la seconda fase di compressione acustica, vedi Figura 1 fase B-C, l'enorme pressione esercitata sulla bollicina appena espansa, comprime la stessa aumentando enormemente la temperatura del gas all'interno.
- Durante la terza fase, la bollicina collassa su se stessa implodendo con conseguente rilascio di energia d'urto, vedi Figura 1 fase D.

I parametri che influenzano il processo di sonicazione sono: i) *la velocità di propagazione delle onde* elastiche V= lf, definita come lo spazio percorso dal fronte dell'onda (l) nell'unità di tempo (T periodo) moltiplicato per la frequenza f=1/T che varia in funzione del mezzo in cui l'onda si propaga; ii) *l'impedenza acustica* Z =Vr, che caratterizza la resistenza del mezzo al passaggio del fascio d'onda sonora; iii) *l'intensità acustica I*, che rappresenta l'energia che attraversa l'unità di superficie nell'unità di tempo, definita dalla relazione:

$$I=\frac{p^2}{2Z}$$

***Purificazione*:** una volta sonicata, la dispersione è centrifugata per separare la grafite non esfoliata dal grafene prodotto. Il processo di centrifugazione, molto importante per la purificazione del materiale, è complesso nella sua attuazione poiché le velocità e i tempi di processo dipendono molto dal tipo di grafite utilizzata e dal tempo di sonicazione scelto. Infatti, i tempi e le velocità adoperati potrebbero essere insufficienti alla purificazione (separazione grafite/grafene) o troppo elevati e, in questo caso, parte del grafene formatosi potrebbe precipitare insieme alla grafite.
Data la complessità del processo di purificazione, lo studio dei parametri di velocità e tempi di centrifugazione che permettono la separazione del grafene dalla grafite, è stato effettuato inizialmente su dispersioni di grafite tal quale non sonicata.

2.1.2 Sintesi e caratterizzazione delle sospensioni di grafite esfoliata

Prima di procedere al processo di esfoliazione, la grafite commerciale Carlo Erba con purezza 99% è stata setacciata mediante un Vibrovaglio Retsch As 200 control, utilizzando una serie di setacci di varie dimensioni (32, 50, 100, 500 micron). Dopo la setacciatura la frazione del materiale, costituita per il 90% da particelle di dimensioni comprese tra 100-500 micron, è stata essiccata per una notte a 80°C in stufa ventilata e successivamente adoperata nei nostri esperimenti.
Esfoliazione della grafite mediante ultrasuoni: In Figura 2, sono riportate le apparecchiature, sonda e bagno a ultrasuoni, utilizzate in laboratorio per l'esfoliazione della grafite commerciale.

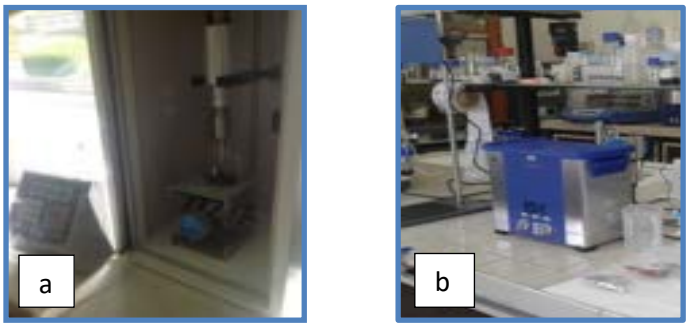


Figura 2: Sonicatori utilizzati per l'esfoliazione in fase liquida del grafene: a) sonicatore a sonda; b) sonicatore a bagno.

Figura 2 a) è mostrato il sonicatore a sonda, dotato della possibilità di regolare la potenza trasferita dalla sonda alla dispersione mediante la regolazione dell'ampiezza delle vibrazioni.
Il bagno ad ultrasuoni utilizzato (Figura 3b) ha la possibilità di variare la potenza fino ad un massimo di 100W, mentre la frequenza può assumere i soli valori di 37 o 80 kHz. Inoltre è possibile misurare la temperatura del bagno. Con tali apparecchiature sono stati eseguiti numerosi test preliminari che hanno evidenziato le problematiche inerenti al metodo:

- il tipo di sonicatore
- i parametri di frequenza, potenza, e tempo di processo
- il tipo di grafite utilizzata
- il tipo di mezzo liquido di dispersione utilizzato
- la quantità di materiale processato: rapporto grafite/solvente
- la quantità totale di acqua nel bagno di sonicazione
- la temperatura a cui avviene il processo.

Ricerca dei parametri di purificazione: allo scopo di purificare il grafene prodotto, dalla grafite non esfoliata, si è scelto di utilizzare un processo di separazione mediante centrifugazione della dispersione ottenuta.
Per determinare i parametri di velocità e i tempi di centrifugazione, necessari alla purificazione del grafene prodotto, sono state eseguite inizialmente diverse prove di centrifugazione su campioni di grafite semplicemente dispersa sia in *acqua distillata* sia in una *soluzione di n butanolo al 1.5%wt*.
La dispersione è stata eseguita utilizzando un miscelatore ad asta alla velocità di 100 rpm per 15 min. Dopo la miscelazione e la centrifugazione dei campioni alle diverse velocità e per diversi tempi, le dispersioni sono state analizzate mediante spettrofotometria UV-Vis nel range 190-600nm.
Di seguito in Figura 3, sono riportati i risultati più rilevanti di assorbimento UV-Vis ottenuti sui due campioni.
Lo spettro del campione in acqua distillata e centrifugato alla velocità di 3000 rpm per 15min non presenta picchi di assorbimento nel range di lunghezza d'onda analizzato, indice questo che i valori dei parametri di centrifugazione scelti sono sufficienti a depositare tutta la grafite in sospensione.
Per il campione di grafite in soluzione di n-butanolo al 1.5%wt, lo spettro UV-Vis, ottenuto dopo centrifugazione alla velocità di 5000 rpm per 15 min, presenta un picco di assorbimento a circa 240 nm. Tale assorbimento non è imputabile alla grafite non sedimentata (altri test sono stati eseguiti per tempi maggiori di centrifugazione ottenendo sempre lo stesso risultato) ma all'assorbimento del butanolo in soluzione acquosa, così com'è confermato dallo spettro UV effettuato sulla sola soluzione acquosa di butanolo riportato per confronto sempre in Figura 3. I parametri di centrifugazione (5000 rpm e 15min) sono quindi quelli sufficienti a depositare tutta la grafite in sospensione alcolica.

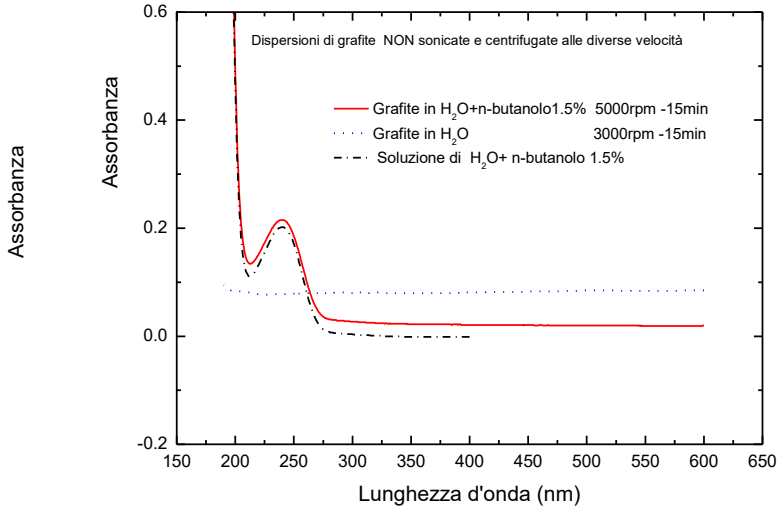


Figura 3. Spettri UV-Vis di grafite dispersa in H_2O e soluzione di H_2O + n-butanolo 1.5%wt centrifugate per 10' alle velocità di 3000rpm e 5000rpm.

Stabilità delle sospensioni: inizialmente, sono stati condotti test per valutare l'effetto del tempo di sonicazione sulla stabilità della dispersione di grafite in acqua distillata. I test preliminari sono stati eseguiti utilizzando come reattore una boccetta di vetro con tappo a cui è stata aggiunta la grafite e l'acqua distillata in diversi rapporti. In particolare, inizialmente, non avendo a disposizione ancora un metodo per caratterizzare la sospensione dopo sonicazione, abbiamo preso come indice di modifica della grafite dopo il trattamento, la *stabilità nel tempo della sospensione*.
In Figura 6 sono riportate le foto di due campioni B1 e B3 sonicati in un bagno alla stessa frequenza di 37 kHz e a 100 W con un rapporto grafite/acqua distillata pari a 1mg/ml, in cui la grafite nel primo caso (B1) è stata sonicata per 10 min mentre nel secondo (B3) per 40min.

La foto, scattata dopo 24 ore dal processo di sonicazione, mostra nel primo caso (B1) la totale sedimentazione della fase solida. La sedimentazione è indicativa di uno scarso effetto della sonicazione sia sulla frammentazione della grafite di partenza, sia sull'eventuale produzione di grafene. Tale ipotesi è stata in seguito confermata dall'analisi UV-Vis effettuata su campioni trattati nelle stesse condizioni.

Nel secondo caso (B3), il tempo di sonicazione più elevato ha prodotto una dispersione più stabile, come mostrato in Figura 4, imputabile probabilmente alla frantumazione della grafite e sicuramente alla formazione di grafene, com'è stato in seguito confermato dalle misure spettrofotometriche UV-Vis.

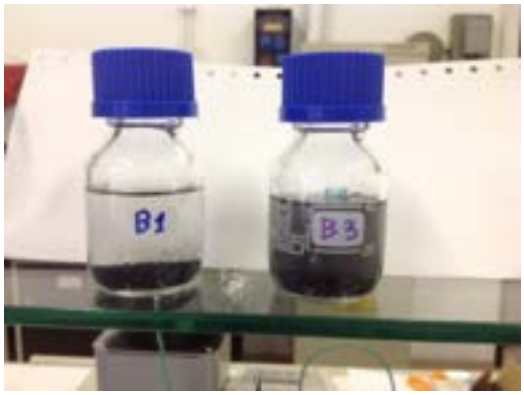


Figura 4. Campioni di grafite sonicati in acqua: B1 per 10 min e B3 per 40 min.

***Effetto del tipo di sonicatore nel caso di sonicazione in acqua distillata**:* in Figura 5 sono riportati gli spettri di assorbimento UV-Vis nella regione 190-600 nm dei campioni di concentrazione grafite/acqua distillata pari 1mg/ml, sonicati in un bagno per 40 min alla potenza di 100W e in sonda per 30 min al 40% di ampiezza, ottenuti dopo centrifugazione delle due dispersioni a 3000 rpm per 15min. In queste condizioni, il campione sonicato in bagno presenta un picco di assorbimento a 268 nm imputabile al legame C-C (sp^2) dovuto alla transizione $\pi \rightarrow \pi^*$del grafene, mentre lo spettro relativo al campione processato con sonda, non presenta picchi di assorbimento relativi al grafene. Pertanto, in queste condizioni sperimentali, la sonicazione in bagno è risultata più efficace di quella tramite sonda.
Il risultato conseguito utilizzando il bagno ultrasonico nelle nostre condizioni sperimentali è molto importante, in quanto abbiamo ottenuto del grafene sonicando la grafite in sola acqua distillata evitando così additivi tipo tensioattivi che introducono impurezza nella soluzione.

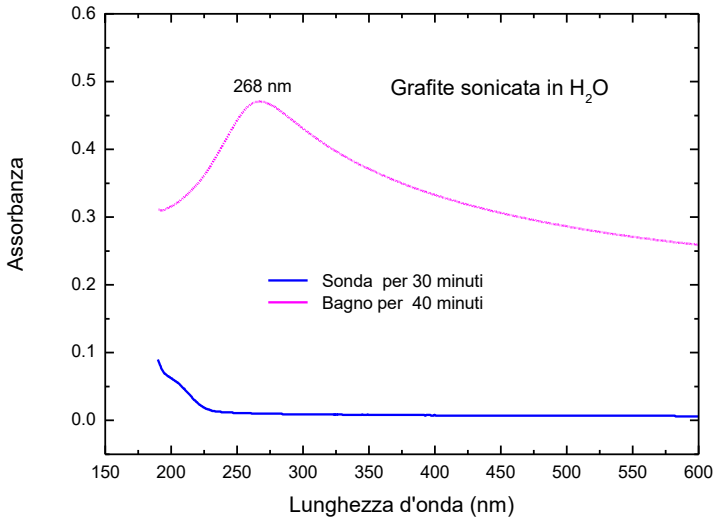


Figura 5. Spettri UV-Vis di grafite dispersa in H_2O sonicata in bagno per 40min (linea tratteggiata) e con sonda per 30 min (linea continua).

Effetto del mezzo liquido disperdente **soluzione acquosa di n-butanolo al 1.5% in peso:** l'esfoliazione della grafite in ambiente liquido, come detto precedentemente, è favorita quando la tensione superficiale della soluzione è vicina a quella della grafite 0.040 (N/m). A tale proposito considerando i dati di letteratura, abbiamo preparato nel nostro laboratorio una soluzione acquosa di alcol n-butanolo al 1.5% in peso, che a circa 60°C ha una tensione superficiale di circa 0.042 (N/m), molto vicina a quella della grafite.
Sperimentalmente, un campione di grafite dispersa in una soluzione acquosa di n-butanolo al 1.5%wt, con un rapporto grafite/soluzione pari a 1mg/ml, è stato sonicato in un bagno d'acqua per 40 minuti totali, facendo attenzione che la temperatura del bagno non superasse i 60°C. La dispersione ottenuta è stata centrifugata a 5000 rpm e analizzata mediante spettroscopia UV-Vis.
In Figura 6, è riportato lo spettro UV-Vis ottenuto sul campione e, per confronto, anche quello riguardante la sola soluzione acquosa di n-butanolo, entrambi misurati nel range 190-400 nm utilizzando come riferimento in tutti i casi acqua distillata.

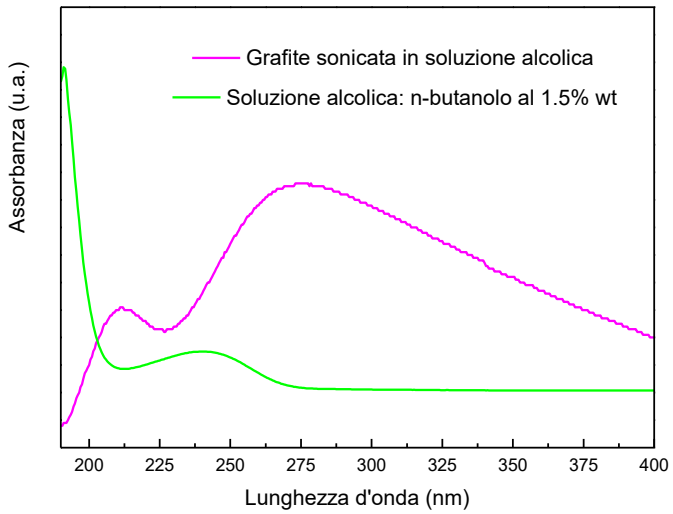


Figura 6. Spettri UV-Vis di grafite dispersa in H_2O + n-butanolo al 1.5%wt sonicata in vasca per 2 ore (linea continua) e per confronto la soluzione di n-butanolo al 1.5% wt (linea tratteggiata).

Lo spettro UV-Vis del campione mostra due picchi di assorbimento, uno a 272 nm e un secondo a circa 211 nm. Nello stesso range di lunghezza d'onda, lo spettro UV-Vis della sola soluzione contenente n-butanolo presenta un picco di assorbimento a 241 nm.
Il picco a 272 nm è attribuibile alla presenza di grafene, mentre il secondo picco, assegnabile a quello del solvente, è sperimentalmente spostato a più basse lunghezze d'onda, 211 nm rispetto a quello del solo solvente a 241 nm.
Lo spostamento del picco di assorbimento del solvente è probabilmente dovuto all'interazione del grafene con il n-butanolo. Questo risultato richiede comunque ulteriori approfondimenti.

Effetto del tempo di sonicazione sulla concentrazione di grafene**:** la variazione della concentrazione di grafene prodotto in funzione del tempo di sonicazione è stata eseguita in un bagno ad ultrasuoni con parametri di frequenza e potenza pari a di 37kHz e 100W, rispettivamente. Il campione con rapporto grafite/acqua pari a 20mg/ml è stato dapprima sonicato per 1ora e, dopo centrifugazione, la sospensione è stata analizzata mediante spettroscopia UV-Vis. In seguito, lo stesso campione è stato ulteriormente sonicato per un' ora nelle stesse condizioni e rianalizzato. Gli spettri UV-Vis risultanti sono riportati in Figura 7 dove è evidente che all'aumentare del tempo di sonicazione della grafite la concentrazione del grafene in sospensione aumenta.

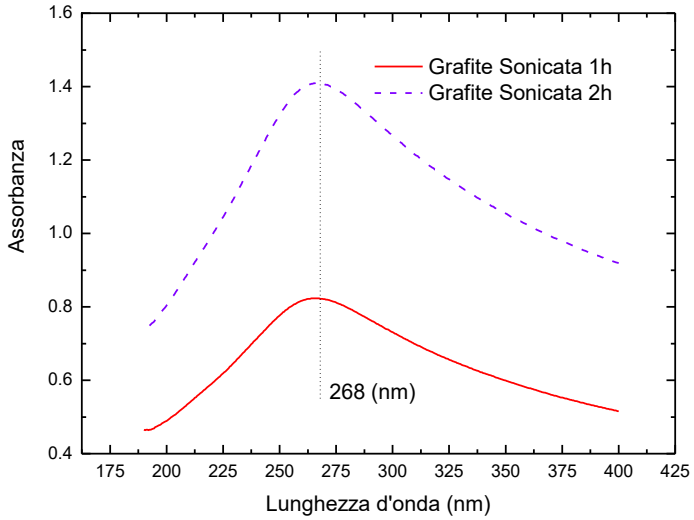


Figura 7. Spettri UV-Vis di grafite dispersa in H_2O sonicata in vasca per 1 ora (linea continua) e 2 ore (linea tratteggiata) e centrifugate per 15' alla velocità di 3000rpm.

2.2 Sintesi e caratterizzazione dell'Ossido di grafene (GO)

In questa attività di ricerca l'ossido di grafene (GO) è stato sintetizzato seguendo il metodo di Hummers [13] modificato. Il metodo di Hummers si basa sull'ossidazione della grafite e conseguente esfoliazione della stessa. In letteratura ci sono numerose procedure basate su questo metodo, che differiscono per numero e quantità di reagenti [14-17]. I reagenti comuni a tutte le preparative sono: grafite, acido solforico (H_2SO_4), permanganato di potassio ($KMnO_4$), acqua distillata (H_2O) e acqua ossigenata (H_2O_2).
Alcune sintesi utilizzano in aggiunta all'acido solforico anche l'acido fosforico (H_3PO_4) e il nitrato di sodio ($NaNO_3$) [16, 17]. Il ruolo dell'acido solforico è quello di penetrare tra i piani della grafite indebolendo così i legami di Van der Waals, e quello di favorire termodinamicamente l'azione ossidante del permanganato attraverso la reazione:

$$KMnO_4 + 3\ H_2SO_4 = K^+ + MnO_3^+ + H_3O^+ + 3HSO_4^-$$

$$MnO_3^+ + MnO_4^- = Mn_2O_7$$

L'eptossido di-manganese Mn_2O_7 è la specie responsabile dell'ossidazione ed essendo poco stabile, a 55°C può esplodere, ragione per cui l'aggiunta di permanganato di potassio si fa avvenire preferibilmente mantenendo il reattore in un bagno di ghiaccio.

In seguito all'ossidazione della grafite si producono gruppi carbonilici, epossidici ed idrossilici, come mostrato in
Figura 8.

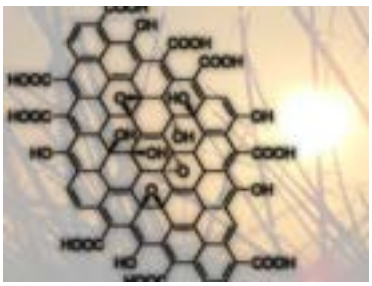


Figura 8. Esempio di struttura dell'ossido di grafene.

La presenza di tali gruppi riduce la conducibilità elettrica del materiale, ma rende lo stesso solubile in acqua. La solubilità dell'ossido di grafene in acqua ne favorisce la funzionalizzazione in base alle caratteristiche richieste al materiale.

2.2.1 Sintesi dell'ossido di grafene

Per la sintesi dell'ossido di grafene abbiamo inizialmente eseguito una procedura semplificata, scelta dopo un accurato studio della letteratura. Successivamente, abbiamo anche realizzato sintesi riducendo le quantità dei reagenti a più elevato impatto ambientale.
Nel seguito riportiamo la descrizione della sintesi di GO mediante due procedure: la procedura 1 e la procedura 2, che differiscono solo per la quantità di acido solforico e di permanganato di potassio utilizzate per il processo di ossidazione e esfoliazione della grafite.

I precursori della reazione chimica utilizzata nella procedura 1 sono:

250 mg di grafite in polvere
30 ml di H_2SO_4 al 98%
1.25 g di $KMnO_4$
50 ml Acqua distillata (H_2O)
Acqua ossigenata (H_2O_2) al 3% o al 30%

Secondo la procedura la grafite viene posta in una beuta e si aggiungono 30 ml di acido solforico a temperatura ambiente (RT). Il tutto si mette sotto agitazione a RT per circa 15'. Si aggiunge poi lentamente il permanganato di potassio, 1 % wt alla volta ad intervalli di circa 15' uno dall'altro, fino ad un totale di 5% wt di $KMnO_4$. Si ottiene una soluzione di grafite grigia. Si lascia sotto agitazione a RT e dopo diverse ore la soluzione è diventata molto densa e marrone (Figura 9a). Successivamente al campione si aggiungono 50 ml di acqua distillata un po' alla volta. Si ottiene una soluzione marrone (Figura 9b) alla quale si aggiunge acqua ossigenata finché non si osserva più l'effervescenza. A questo punto, il permanganato residuo ed il manganese diossido si riducono a manganese solfato incolore e la soluzione diventa gialla (Figura 9c), e la reazione di ossidazione può ritenersi completa. La soluzione di GO così ottenuta deve essere purificata e il processo di purificazione prevede una serie di lavaggi con acqua distillata e centrifugazioni in cui ogni volta il supernatante viene rimosso. Sperimentalmente sono stati necessari 13 cicli di lavaggi e centrifugazioni per ottenere una soluzione a Ph di circa 6. La velocità di centrifugazione è stata impostata a 5000 giri/min e il tempo a 20 minuti.
In
Figura 10 è mostrata la foto di un campione ottenuto dopo 13 cicli di lavaggi e centrifugazioni. Il campione è costituito da una fase liquida e una fase depositata gelatinosa che rappresenta l'ossido di grafene.

Nella procedura 2, abbiamo poi limitato le quantità di acido solforico e di permanganato di potassio in modo da ridurre il numero di cicli necessari alla purificazione del materiale.
Il permanganato è stato ridotto a 3%wt mentre l'acido solforico è stato diminuito da 30 a 5 ml.
In Figura 11 sono riportate le fasi del processo. Tutte e due le sintesi hanno condotto alla formazione di ossido di grafene senza residuo di grafite in soluzione. Nel seguito chiameremo soluzione 1 e soluzione 2 le soluzioni di GO ottenute, rispettivamente, mediante le procedure 1 e 2.

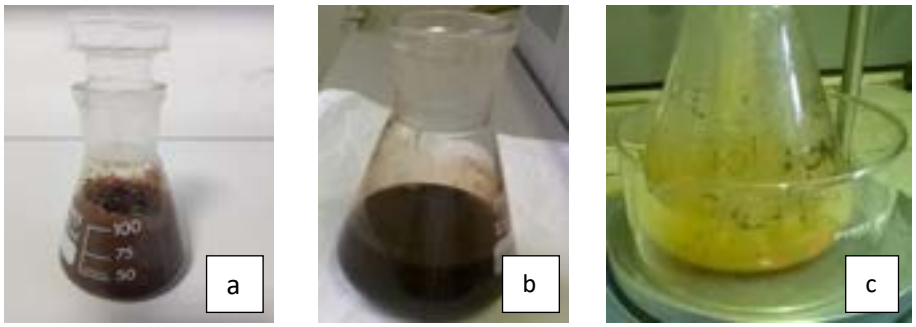


Figura 9. Fasi della preparazione di GO (preparazione 1): a) soluzione di grafite, acido solforico e permanganato di potassio dopo circa 16 ore di reazione a RT; b) soluzione con successiva aggiunta di acqua distillata; c) soluzione con aggiunta di acqua ossigenata.

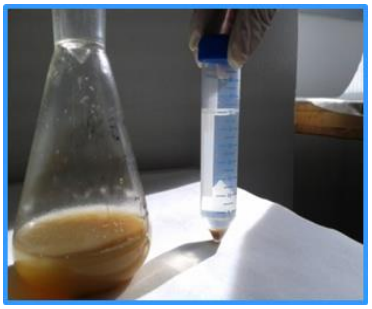


Figura 10. Ossido di grafene ottenuto mediante centrifugazione e lavaggi in acqua distillata.

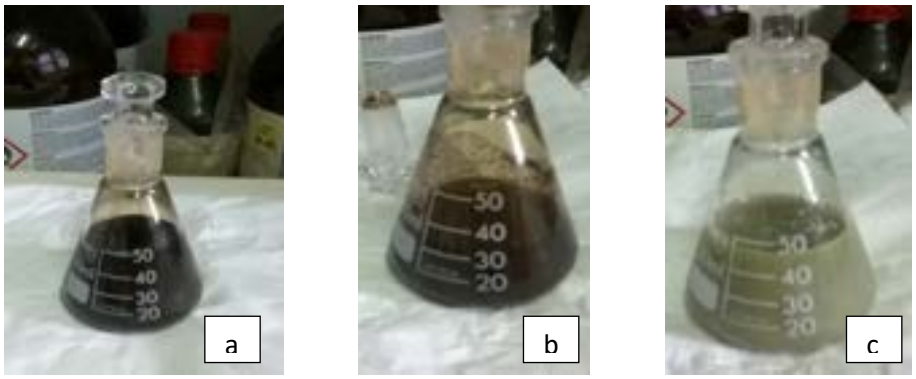


Figura 11. Fasi della preparazione di GO (preparazione2): a) soluzione di grafite, acido solforico e permanganato di potassio dopo circa 16 ore di reazione a RT; b) soluzione con successiva aggiunta di acqua distillata; c) soluzione con aggiunta di acqua ossigenata.

2.2.2 Caratterizzazione dell'ossido di grafene

Dalle soluzioni di ossido di grafene, mediante essicazione a 70°C in stufa, è stato ottenuto l'ossido di grafene in forma di fiocchi (flakes) di grandi dimensioni (
Figura 12). A partire dalla soluzione di GO sono stati depositati anche film di ossido di grafene mediante le tecniche dello spin coating e del drop casting. Le soluzioni di ossido di grafene sono state caratterizzate mediante spettroscopia UV-Vis, mentre i films sono stati caratterizzati mediante spettrofotometria (UV-Vis), microscopia elettronica a scansione (FE-SEM), spettroscopia Raman e a Trasformata di Fourier (FT-IR), e diffrazione da raggi X.



Figura 12. Ossido di grafene essiccato prodotto in laboratorio.

In Figura 13 sono riportate le curve di assorbimento del GO misurate con uno spettrofotometro UV-Vis nell'intervallo di lunghezze d'onda 200-600 nm sulle soluzioni ottenute secondo le procedure riportate. Il GO ottenuto dalle diverse sintesi mostra un picco a 230 nm, caratteristico della transizioni $\pi - \pi*$ del legame C=C e una spalla a circa 300 nm dovuta alla transizione $n - \pi*$ del legame C=O. La differenza che si osserva nei valori di assorbimento dipende dalla diluizione della soluzione di GO.

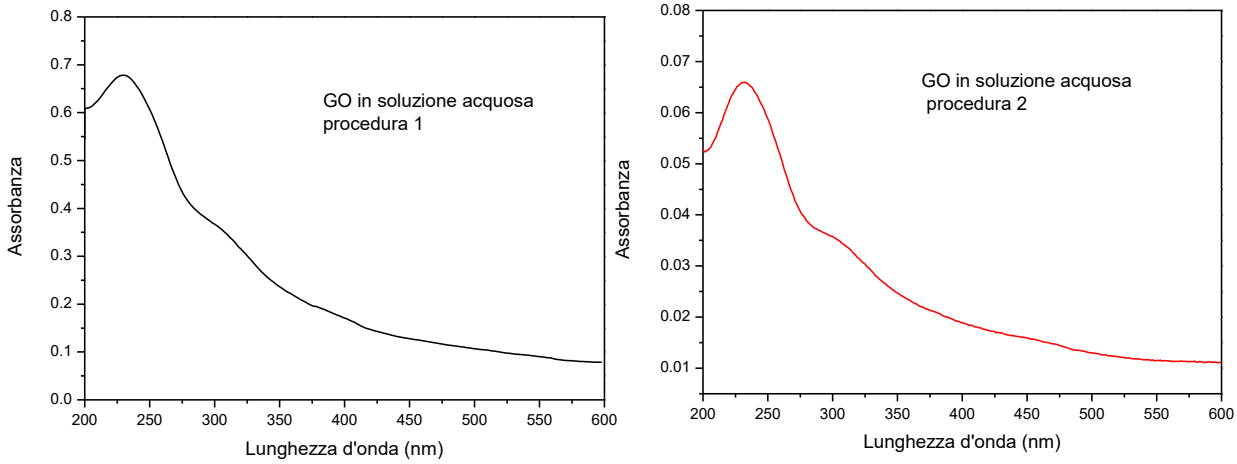


Figura 13. Curve di assorbimento di ossido di grafene in soluzione acquosa ottenuto dalle varie sintesi.

2.2.3 Deposizione di film di GO mediante la tecnica dello spin coating

In previsione dell'utilizzo del grafene e dell'ossido di grafene (funzionalizzati o meno) come sorbenti solidi, abbiamo condotto studi preliminari sulla deposizione di film di GO mediante *spin coating* su diversi tipi di substrato. Alcuni film più spessi sono stati depositati mediante *drop casting*. Come substrati per la deposizione dei film abbiamo utilizzato quarzo, silicio e ossido di zirconio stabilizzato con ossido di ittrio. Questa scelta ci ha permesso di ottimizzare il processo di caratterizzazione dei film con le varie tecniche. Infatti, il silicio è il substrato più adatto per limitare il caricamento di film poco conduttivi od isolanti durante la misura al microscopio elettronico (SEM), ed è indispensabile per la spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FT-IR), essendo il Si trasparente nell'IR. Il quarzo è un materiale trasparente nell'UV e ci ha quindi permesso di studiare le bande di assorbimento del grafene e dell'ossido di grafene.

La tecnica *spin coating* consiste nelle seguenti fasi: i) deposizione di una o più gocce di soluzione sul substrato, ii) rotazione del substrato, iii) evaporazione del solvente. I vantaggi di questa tecnica consistono nel buon controllo dello spessore e della uniformità del film. Lo svantaggio è la perdita di materiale durante la rotazione del substrato, il ricoprimento di superfici non molto elevate, e la rapida evaporazione di solventi basso bollenti che possono causare disomogeneità dei film. Lo spessore del film depositato dipende da diversi parametri: i) la velocità di rotazione, ii) il tempo di rotazione, iii) l'accelerazione

angolare, iv) la viscosità della soluzione, e v) la densità della soluzione. Per migliorare l'uniformità del film si effettua generalmente un annealing.
La tecnica *drop casting* consiste nella deposizione di una goccia di soluzione sul substrato e successiva evaporazione del solvente. E' una tecnica molto semplice, non comporta spreco di soluzione ma ha come svantaggio la bassa uniformità dei campioni e il ricoprimento di aree ridotte del substrato. Anche in questo caso, per migliorare l'aspetto dei film si esegue un annealing.
Lo spin coater utilizzato per la deposizione dei nostri film è mostrato in Figura 14.



Figura 14. Spin coater utilizzato per la deposizione dei film.

Come detto precedentemente, il film si ottiene posizionando qualche goccia di soluzione sul substrato che viene poi messo in rotazione. Nelle nostre deposizioni abbiamo variato la velocità di rotazione tra 2500 e 3500 giri/min, il tempo di rotazione (a velocità costante: stasi) tra 10 e 20 s, ed il tempo di accelerazione tra 10 e 20 s. Per eliminare i residui di solvente (acqua) abbiamo posto il film in stufa a 70°C per circa 20 minuti.

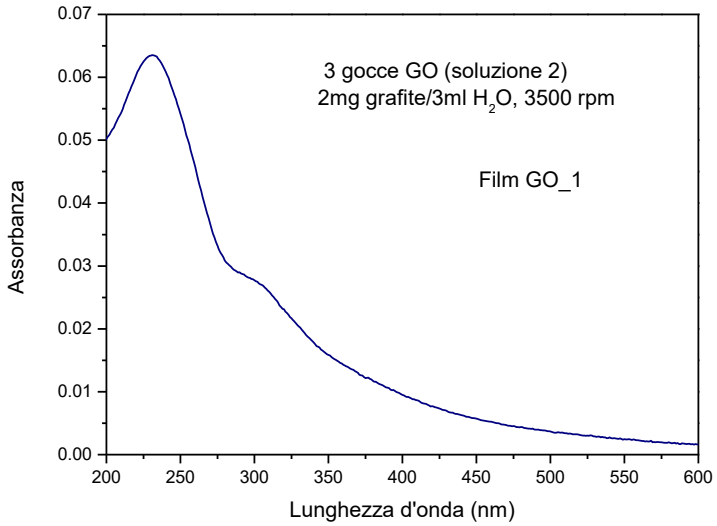


Figura 15. Assorbimento ottico di un film di GO depositato per spin coating su substrato di quarzo a partire dalla soluzione 1.

Lo spettro di assorbimento del film (Film GO_1) depositato su quarzo ha andamento identico a quello della soluzione di partenza, come si osserva dalla Figura 15.
Nella Figura 16 e in Figura 17 sono riportati rispettivamente lo spettro Raman e la micrografia SEM di un film depositato nelle stesse condizioni su Si. Nello spettro Raman si osservano le due bande localizzate, D e G, caratteristiche dell'ossido di grafene. La banda G è causata dallo stretching del legame sp^2, ed è quindi indice della struttura lamellare del GO, mentre la D è dovuta alla oscillazione delle catene di carbonio

esagonali e si manifesta quando avviene la rottura della simmetria. La banda D corrisponde agli atomi di carbonio ibridizzati sp^3 ed è legata ai gruppi funzionale e ai difetti presenti sul piano e sui bordi del GO.
Dalla micrografia SEM riportata in Figura 17 si osserva che il film non è continuo, probabilmente a causa del basso spessore dovuto all'alta diluizione della soluzione.

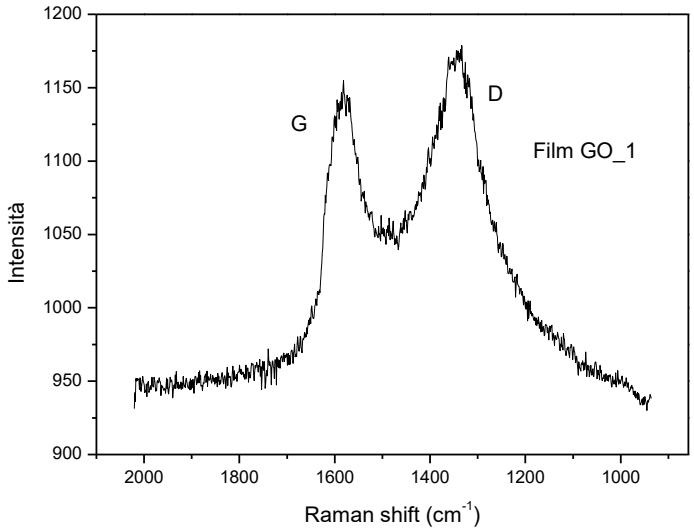


Figura 16. Spettro Raman del film GO_1 depositato per spin coating su substrato di Si.

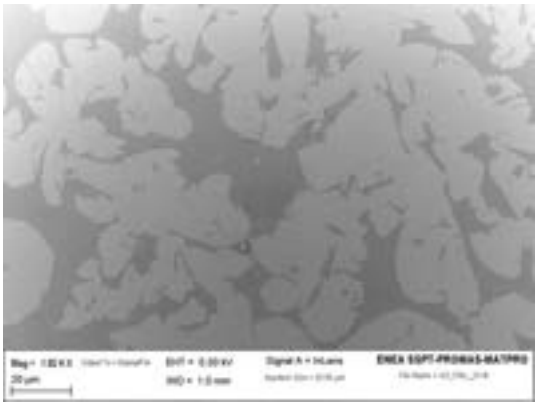


Figura 17. Micrografia SEM del film GO_1 depositato per spin coating su substrato di Si.

La Figura 18 e la Figura 19 mostrano rispettivamente lo spettro di assorbimento e la micrografia di un film di GO più spesso (Film GO_2) ottenuto a concentrazione maggiore della soluzione e a rotazione di 2500 giri/min. Come si osserva dalle figure, il film è più spesso e ricopre in modo omogeneo la superficie del substrato.

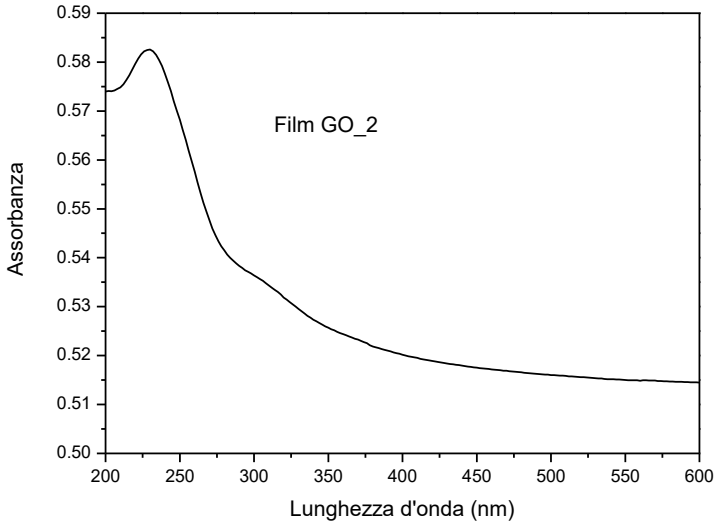


Figura 18. Assorbimento ottico del film GO_2 depositato per spin coating su substrato di quarzo.

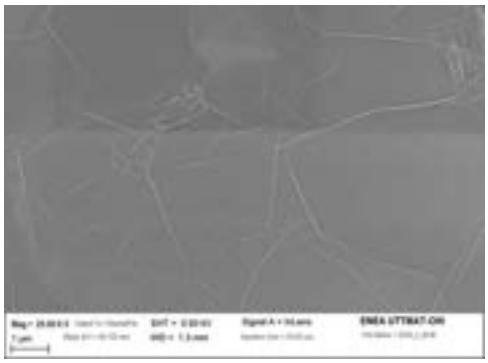


Figura 19. Micrografia SEM del film GO_2 depositato per spin coating su substrato di Si.

In Figura 20 sono riportate le curve di trasmittanza, normalizzate al substrato di quarzo, che mostrano una elevata trasparenza dei film nel visibile.

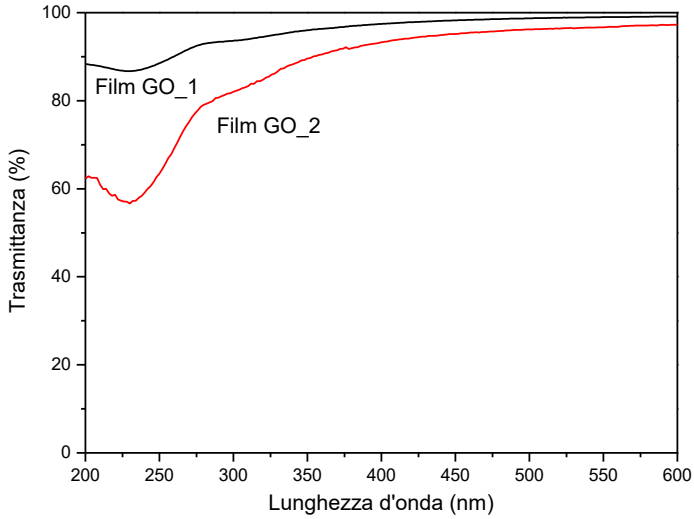


Figura 20. Curve di Trasmittanza dei film di GO depositati per spin coating su substrato quarzo.

Come ulteriore analisi sui materiali abbiamo condotto misure preliminari di spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FT-IR). Questa si rivela utile per verificare la comparsa di cambiamenti nella composizione dell'ossido di grafene indotti dalla riduzione a rGO e/o della funzionalizzazione con ossido di calcio. Può inoltre dare informazioni sulla eventuale presenza di cambiamenti dovuti all'assorbimento di CO_2 nel materiale, che sarà oggetto di studio nella prossima annualità.
La Figura 21 mostra lo spettro infrarosso in trasformata di Fourier del film di ossido di grafene depositato su Si, in cui si osservano le bande di assorbimento caratteristiche dei vari gruppi funzionali.
Se vi è assorbimento di CO_2, questo dovrebbe essere indicato dalla presenza di due bande intorno ai 2336 cm^{-1} (stretching asimmetrico) e a 663 cm^{-1} (bending).

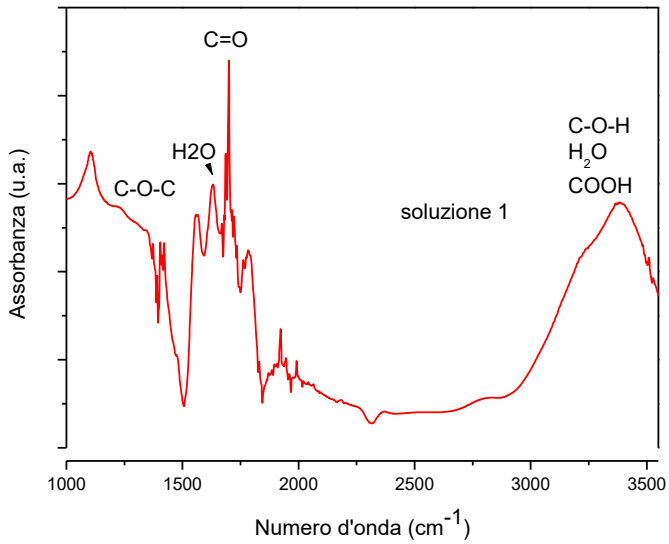


Figura 21 . Spettro IR del film di GO depositato mediante drop casting (soluzione 1).

2.3 Riduzione termica dell'ossido di grafene

Uno dei fattori che rende molto attraente il GO è che questo può essere parzialmente ridotto rimuovendo o riducendo i gruppi funzionali contenenti ossigeno [18-21]. Ovviamente il goal sarebbe quello di ottenere un grafene (rGO) quanto più simile a quello puro che si ottiene tramite esfoliazione meccanica (scoth tape). Nonostante i numerosi sforzi dei ricercatori in tal senso questo obiettivo sembra ancora molto lontano. Il motivo risiede nel fatto che difetti e gruppi funzionali residui (la cui natura e numero variano anche in base al metodo di riduzione scelto) rendono rGO molto diverso dal grafene puro. La presenza di difetti e gruppi funzionali in rGO e rGO funzionalizzato, può favorire però la capacità di adsorbimento dei gas.

Prove preliminari di riduzione termica su polveri e film di GO sono state condotte in ambiente controllato di $Ar+H_2$ nell'intervallo di temperature 400-1200°C.
Nella Figura 22 sono mostrati, a sinistra il film di GO depositato per drop casting su substrato di ossido di zirconio stabilizzato con ossido di ittrio (YSZ), e a destra il film ridotto a 900°C in $Ar+H_2$. L'avvenuta riduzione è dimostrata dal fatto che il film inizialmente isolante dopo la riduzione ha una resistenza di foglio (ρ_{sheet}) di circa 600 Ω/sq, che dimostra la diminuzione nel materiale del numero di gruppi funzionali contenenti ossigeno. La Figura 23 mostra la micrografia SEM del film ridotto, in cui si nota la morfologia caratteristica del substrato di YSZ ricoperto interamente dal film di GO.

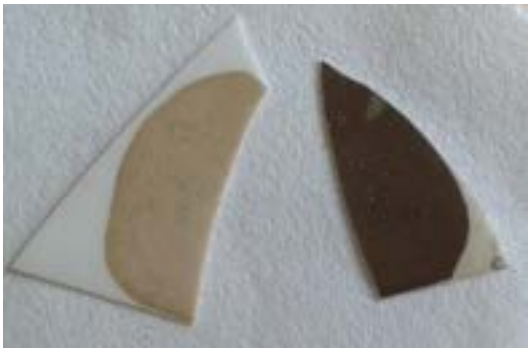


Figura 22. Immagine di un film di GO depositato per drop casting su substrato di YSZ a partire dalla soluzione 1: sinistra) film così come depositato; destra) film ridotto.

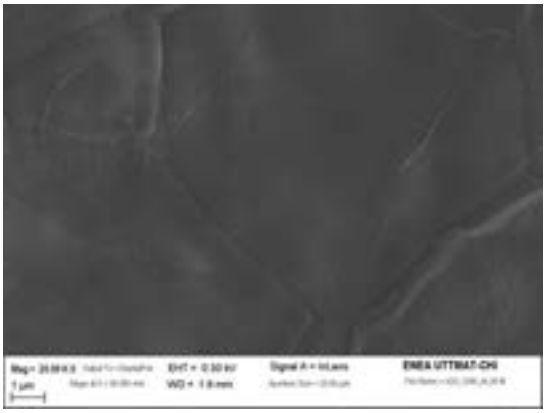


Figura 23. Micrografia SEM del film di GO depositato per drop casting sul substrato di YSZ.

La Figura 24 e la Figura 25 riportano, rispettivamente, il confronto tra gli spettri Raman e FTIR di un film di GO depositato per drop casting su substrato di Si e dello stesso film dopo il processo di riduzione termica in Ar+H_2 a 400°C. La riduzione comporta: i) un allargamento delle bande D e G; ii) la diminuzione del rapporto I_D/I_G; la riduzione della banda di assorbimento a 3500 cm^{-1} dovuta agli stretching OH, indice della deossigenazione del materiale, e iv) l'aumento delle bande dovute agli stretching dei legami C=C e C-C. Ulteriori indagini su film e su polveri ridotte sono attualmente in corso.

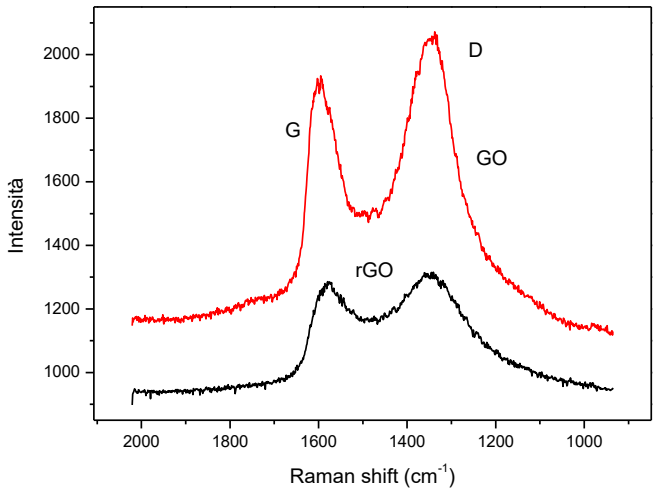


Figura 24. Spettri Raman di un film di GO e di un film di rGO.

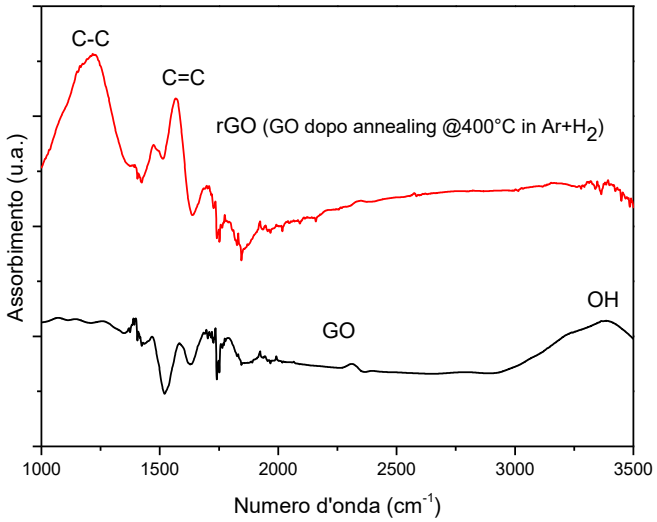


Figura 25. Spettri FTIR di un film di GO e di un film di rGO.

3 Conclusioni

In questa annualità abbiamo effettuato la sintesi del grafene mediante il metodo di esfoliazione in fase liquida della grafite (LFE) in soluzioni eco-sostenibili e la sintesi dell'ossido di grafene con il metodo di Hummers modificato.
L'ossido di grafene prodotto è stato successivamente ridotto a rGO mediante trattamento termico a temperature nell'intervallo 400-1200°C in ambiente controllato di Ar+H_2. I materiali sono stati ottenuti in fase liquida, in flakes e in forma di film sottili, e sono stati ampiamente caratterizzati per quanto riguarda le proprietà chimiche, ottiche, morfologiche e strutturali. Gli sviluppi futuri consisteranno nella funzionalizzazione di GO in fase liquida con CaO. I materiali funzionalizzati saranno caratterizzati con le stesse tecniche utilizzate per la caratterizzazione dei materiali puri e saranno testate in presenza di CO_2 all'interno di un apparato per la misura termogravimetrica.

4 Riferimenti bibliografici

1] R. V. Siriwardane, M. S. Shen, E. P. Fisher, J. Losch Adsorption of CO_2 on Molecular Sieves and Activated Carbon Energy Fuels, 2001, 15 (2), 279–284.

[2] J. Prezepiorski, M. Skrodzewicz, A. W. Morawski High temperature ammonia treatment of activated carbon for enhancement of CO_2 adsorption Appl. Surf. Sci. 2004, 225 (1-4), 235–242.

[3] M. Cinke, J. Li Jr, A. Ricca, M. Meyyappan CO_2 adsorption in single-walled carbon nanotubes Chem. Phys. Lett. 2003, 376 (5-6), 761–766.

[4] C. Lu, H. Bai, B. Wu, F. Su, J. Feng Hwang Comparative Study of CO_2 Capture by Carbon Nanotubes, Activated Carbons, and Zeolites Energy & Fuels 2008, 22, 3050–3056.

[5] F. Su, C. Lu, A. J. Chung, C.-H. Liao CO_2capture with amine-loaded carbon nanotubes via a dual-column temperature/vacuum swing adsorption Applied Energy 113 (2014) 706–712.

[6] B. Gao, J. X. Zhao, Q. H. Cai, X. G. Wang, and X. Z. Wang Doping of Calcium in C60 Fullerene for Enhancing CO_2 Capture and N_2O Transformation: A Theoretical Study J. Phys. Chem. A, 2011, 115 (35), pp 9969–9976.

[7] S. C. Hsu, C. Lu, F. Su, W. Zeng, W. Chen Thermodynamics and regeneration studies of CO_2 adsorption on multiwalled carbon nanotubes Chemical Engineering Science 65 (2010) 1354–1361.
[8] A. F. Ismail, P. S. Goh, S. M. Sanip and M. Aziz Transport and separation properties of carbon nanotube-mixed matrix membrane Sep. Purif. Technol., 2009, 70, 12–26.
[9] J. Shen, G. Liu, K. Huang, W. Jin, K.-R Lee, and N. Xu Membranes with Fast and Selective Gas-Transport Channels of Laminar Graphene Oxide for Efficient CO_2 Capture Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 578 –582.
[10] S. Gadipelli , Z. X. Guo Graphene-based materials: Synthesis and gas sorption, storage and separation Progress in Materials Science 69 (2015) 1–60.
[11] R. Balasubramanian and S. Chowdhury Recent advances and progress in the development of graphene-based adsorbents for CO_2 capture J. Mater. Chem. A, 2015, 3,21968.
[12] C. Cazorla, S. A. Shevlin, and Z. X. Guo Calcium-based functionalization of carbon materials for CO_2 capture: a first-principles computational study J. Phys. Chem. C 2011, 115, 10990–10995.
[13] W. S Hummers, & R. E. Offeman Preparation of graphitic oxide J. Am. Chem. Soc. 80, 1339–1339 (1958).
[14] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J.W. Suk, J.R. Potts, et al Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications Adv Mater. 2010; 22: 3906-3924.
[15] M. Dimivie, J. Tour Mechanism of Graphene Oxide Formation ACS Nano, vol. 8 No 3, 3060-3068, 2014.
[16] T. Tsai Wu, J. M. Ting Preparation and characteristics of graphene oxide and its thin films Surface & Coatings Technology 231 (2013) 487–491.
[17] D.C. Marcano, D.V. Kosynkin, J.M.Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L.B. Alemany, W. Lu, J.M. Tour Improved Synthesis of Graphene Oxide ACS Nano, 2010, 4(8):4806-14.
[18] C. K. Chua and M. Pumera Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint Chem. Soc. Rev., 2014, 43, 291.
[19] S. H. Huh, 2011, Thermal Reduction of Graphene Oxide, in Physics and Applications of Graphene – Experiments, Dr. Sergey Mikhailov (Ed.).
[20] Y. Su, V.G. Kravets, S.L. Wong, J. Waters, A.K. Geim & R.R. Nair Impermeable barrier films and protective coatings based on reduced graphene oxide Nat. Commun. 5:4843, 2014.
[21] S. Pei, H.-M. Cheng The reduction of graphene oxide Carbon 50 (2012), 3210-3228.

5 Abbreviazioni ed acronimi

CVD Chemical Vapour Deposition
DMF (N,N-dimetilformammide)
FE-SEM Field Emission Scanning Electron Microscope
FTIR Fourier Transform Infrared Spectroscopy
GO Graphene Oxide
IR Infra Red
LPE Liquid Phase Exfoliation
NMP (N-metil-2-pirrolidone)
rGO Reduced graphene oxide
RT Room Temperature
TG/DTA Thermogravimetry/ Differential Thermal Analysis
UV Ultraviolet
Vis Visible
YSZ Yttria Stabilized Zirconia