

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ФАКУЛТЕТ ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ

Теодора Д. Вићентић

ПРИПРЕМА ГРАФЕНА НА ПОЛИИМИДУ И
НАТРИЈУМ-АЛГИНАТУ ПУТЕМ ЛАСЕРСКЕ
ИНДУКЦИЈЕ И ЊЕГОВА
КАРАКТЕРИЗАЦИЈА ЗА ПРИМЕНУ У
РАЗВОЈУ НОСИВИХ СЕНЗОРА

Докторска дисертација

Београд, 2024.

**UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY**

Teodora D. Vićentić

**PRODUCTION OF LASER-INDUCED
GRAPHENE ON POLYIMIDE AND SODIUM
ALGINATE AND ITS CHARACTERIZATION
FOR APPLICATIONS IN WEARABLE
SENSORS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2024

Комисија за оцену и одбрану докторске дисертације

Ментори:

1. Др Марко Спасеновић, научни саветник Центра за микроелектронске технологије Института за хемију, технологију и металургију Универзитета у Београду
2. Др Игор Пашти, редовни професор Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду

Чланови комисије:

1. Др Ана Доброта, доцент Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду
2. Др Даница Бајук – Богдановић, научни саветник Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду
3. Др Дана Васиљевић – Радовић, научни саветник Центра за микроелектронске технологије Института за хемију, технологију и металургију Универзитета у Београду
4. Др Немања Гаврилов, ванредни професор Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду
5. Др Биљана Шљукић Паунковић, редовни професор Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду

Датум одбране:

Захвалница

Докторска дисертација је урађена на Институту за хемију, технологију и металургију у Центру за микроелектронске технологије Универзитета у Београду. Истраживање је спроведено уз подршку Фонда за науку Републике Србије, преко пројекта #4950, „Хетероструктуре полимера и графена за физиолошке сензоре“ – Polygraph и пројекта „Smart Patch for Life Support Systems“ – SP4LIFE програма NATO Science for Peace and Security Program. Средства су обезбеђена и преко уговора о институционалном финансирању бр. 451-03-66/2024-03/200026.

Највећу захвалност дугујем менторима др Марку Спасеновићу, научном саветнику Института за хемију, технологију и металургију и др Игору Паштију, редовном професору Факултета за физичку хемију. Знање, идеје, смернице и охрабрење које су ми пружили су били кључни фактори за успешну реализацију докторске дисертације.

Захвалност за помоћ приликом синтезе алгинатних филмова и најлепше тренутке и осмехе у бестежинском стању на параболничном лету Европске свемирске агенције дугујем др Имаколоти Греко, др Вањи Мишковић, др Карлу Савериу Јорију и др Кристофу Минетију, са Универзитета у Бриселу. Њиховом колеги, Жилу Воларту захваљујем се за дивну сарадњу у области рендгенске структурне анализе.

Успешно реализована софтверска анализа добијених резултата последица је сарадње са др Бојаном Котеском и др Аном Мадевском Богдановом, са Факултета за информатику Универзитета у Скопљу. Овим путем им се захваљујем за своје прве исписане кодове у Пајтону.

Др Даници Бајук-Богдановић, научном саветнику Факултета за физичку хемију захваљујем се за снимање раманских спектра и продубљивање мојих знања у области раманске спектроскопије.

Др Катарини Радуловић, научном саветнику Института за хемију, технологију и металургију захваљујем за стручност при снимању узорака инфрацрвеном спектроскопијом.

Без др Игор Паштија снимање скенирајућом електронском микроскопијом не би било могуће и на томе му се овим путем захваљујем.

Др Надежди Радмиловић, вишем научном сараднику института „Винча“ искрено се захваљујем за снимање узорака трансмисионом електронском микроскопијом.

Др Милени Раиљић Рафајловић захваљујем се за помоћ при наношењу слојева од полидиметилсилоксана на површини графенских сензора.

Свим члановима комисије дугујем искрену захвалност за сугестије које су унапредиле садржај ове докторске дисертације.

Својим колегама са Центра за микроелектронске технологије Института за хемију, технологију и металургију захваљујем се за подршку и дивне тренутке проведене током израде ове докторске дисертације. Посебно хвала Јелени, Евгенији, Марку, Кати, Стефану и Марији на несебичној подршци и пријатељству.

Велику захвалност дугујем свим пријатељима и члановима породице за пружено стрпљење и разумевање током израде ове дисертације. Посебно хвала брату Богдану, мојој вечитој техничкој подршци.

На крају, хвала Ђолету за четири године пажљивог слушања изјава које су варирале између два екстрема: „Знаш како смо добар резултат добили данас!“ и „Нећу ја ово стићи на време.“.

Припрема графена на полиимиду и натријум-алгинату путем ласерске индукције и његова карактеризација за примену у развоју носивих сензора

Сажетак

Ласерски индукован графен (ЛИГ) поседује оптимална својства за примену у носивим сензорима, јер је проводан, савитљив, еколошки прихватљив и једноставнији за производњу у односу на друге врсте графена. ЛИГ је до сада успешно индукован на различитим полимерима. У овој дисертацији испитана је производња ЛИГ-а на две врсте прекурсора: комерцијалном полиимиду и синтетисаном умреженом алгинатном филму. Алгинат добијен из морских алги је биоразградив, биокомпатибилан и приступачан материјал. Упркос повољним својствима и широкој примени у биомедицини, овај материјал никада раније није коришћен као прекурсор за ЛИГ. Физичко-хемијске карактеристике произведеног ЛИГ-а систематски су испитане. Раманска спектроскопија, инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом, скенирајућа електронска микроскопија са енергијски дисперзивном рендгенском спектроскопијом, рендгенска структурна анализа и трансмисиона електронска микроскопија потврдиле су формирање графена како на полиимиду, тако и на умреженом алгинату. У циљу оптимизације производње ЛИГ-а испитан је и утицај радних параметара ласера. Пиезорезистивно својство ЛИГ-а искоришћено је за праћење дисања и откуцаја срца. Припремљене су различите врсте носивих сензора на бази ЛИГ-а на полиимиду. Снимљени сигнали обрађени су помоћу Python HeartPy софтверског пакета. Добијени резултати упоредиви су са резултатима добијеним комерцијалним сензорима. Овај рад представља прву демонстрацију директне ласерске индукције графена на умреженом алгинату и прву успешну примену HeartPy пакета алата у анализи сигнала сензора у развоју. Комбинација хардвера и софтвера у овом раду представља једноставно применљив систем који истраживачима у области дизајна физиолошких сензора отвара могућности за широки дијапазон примена.

Кључне речи: ласерски индукован графен, алгинат, нанотехнологије, синтеза графена, биокомпатибилни материјали, карактеризација графена, носиви сензори, обрада биомедицинских сигнала, праћење рада срца, праћење дисања

Научна област: Физичка хемија

Ужа научна област: Физичка хемија материјала

УДК број:

Production of laser-induced graphene on polyimide and sodium alginate and its characterization for applications in wearable sensors

Abstract

Laser-induced graphene (LIG) possesses desirable properties for applications in wearable sensors because it is electrically conductive, flexible, ecologically acceptable, and comparatively easier to manufacture than graphene obtained by other means. LIG has been produced on various precursor materials. In this dissertation, LIG production is investigated on two types of polymers: commercial polyimide and synthesized cross-linked alginate film. Alginate, derived from seaweed, is a biodegradable, biocompatible, and cost-effective material. Despite its favorable properties and widespread applications in biomedicine, this material has never been used as a precursor for LIG. The physicochemical characteristics of produced LIG were systematically investigated. Raman spectroscopy, Fourier-transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy with energy-dispersive X-ray analysis, X-ray diffraction, and transmission electron microscopy confirm the generation of LIG on the surface of both polyimide and sodium alginate. To optimize the production of LIG, the influence of the laser operating parameters was examined. The piezoresistive behavior of LIG on polyimide was utilized to monitor heartbeat and breathing. Different types of wearable sensors were prepared. Data from the sensors were processed using the Python HeartPy toolkit. The devices yield results consistent with commercial sensors. This work is the first demonstration of direct laser induction of graphene from cross-linked sodium alginate and the initial successful application of HeartPy to the analysis of data from a sensor in development. The fusion of hardware and software in this study provides a low entry barrier for novice developers of physiological sensors, opening a path for widespread applications.

Keywords: laser-induced graphene, alginate, nanobiotechnology, graphene synthesis, biocompatible materials, graphene characterization, wearable sensors, biomedical signal processing, heartbeat monitoring, breathing monitoring

Scientific field: Physical chemistry

Scientific subfield: Physical chemistry of materials

UDC number:

Садржај

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | Увод..... | 1 |
| 2 | Теоријски увод..... | 3 |
| 2.1 | Структура графена..... | 3 |
| 2.2 | Важна својства графена..... | 5 |
| 2.3 | Методe синтезе графена..... | 6 |
| 2.3.1 | Микромеханичка ексфолијација..... | 6 |
| 2.3.2 | Хемијска депозиција из парне фазе..... | 7 |
| 2.3.3 | Епитаксијални раст на силицијум-карбиду..... | 7 |
| 2.3.4 | Ексфолијација из течне фазе..... | 8 |
| 2.3.5 | Ласерска индукција графена..... | 8 |
| 2.3.6 | Поређење метода синтезе графена..... | 19 |
| 2.4 | Примена ЛИГ-а..... | 19 |
| 2.4.1 | Физички сензори на бази ЛИГ-а..... | 20 |
| 2.4.2 | Хемијски сензори..... | 22 |
| 2.4.3 | Микрофлуидни уређаји на бази ЛИГ-а..... | 24 |
| 2.4.4 | Заштита животне средине..... | 24 |
| 2.4.5 | Уређаји за складиштење енергије..... | 25 |
| 2.5 | Обрада сигнала рада срца коришћењем HeartPu пакета алата..... | 26 |
| 2.5.1 | Електрокардиографија и фотоплетизмографија..... | 26 |
| 2.5.2 | HeartPu софтверски пакет алата..... | 27 |
| 2.5.3 | Типови грешака..... | 28 |
| 3 | Циљ дисертације..... | 29 |
| 4 | Експериментални део..... | 30 |
| 4.1 | Материјали..... | 30 |
| 4.2 | Синтеза алгинатног супстрата и ласерска индукција графена на умреженом алгинату..... | 30 |
| 4.3 | Ласерска индукција графена на полиимиду..... | 31 |
| 4.4 | Физичкохемијске методе карактеризације..... | 32 |
| 4.4.1 | Раманска спектроскопија..... | 33 |
| 4.4.2 | Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом..... | 33 |
| 4.4.3 | Скенирајућа електронска микроскопија са енергијски дисперзивном спектроскопијом X-зрака..... | 33 |
| 4.4.4 | Рендгенска структурна анализа..... | 34 |
| 4.4.5 | Трансмисиона електронска микроскопија..... | 34 |
| 4.4.6 | Мерење електричне отпорности узорака ЛИГ-а..... | 35 |
| 4.5 | Експериментална поставка сензора за праћење рада срца..... | 35 |
| 4.6 | Експериментална поставка сензора за праћење дисања..... | 36 |

| | | |
|-------|---|----|
| 4.7 | Анализа сигнала коришћењем HeartPy пакета алата | 36 |
| 5 | Резултати и дискусија | 38 |
| 5.1 | Физичкохемијска карактеризација ласерски индукованог графена на умреженом алгинату | 38 |
| 5.1.1 | Раманска спектроскопија | 38 |
| 5.1.2 | Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом | 44 |
| 5.1.3 | Скенирајућа електронска микроскопија са енергијски дисперзивном спектрометријом X-зрака | 46 |
| 5.1.4 | Рендгенска структурна анализа | 48 |
| 5.1.5 | Трансмисиона електронска микроскопија | 48 |
| 5.2 | Физичкохемијска карактеризација ласерски индукованог графена на полиимиду | 49 |
| 5.2.1 | Раманска спектроскопија | 50 |
| 5.2.2 | Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом | 50 |
| 5.2.3 | Скенирајућа електронска микроскопија са енергијски дисперзивном спектрометријом X-зрака | 52 |
| 5.2.4 | Рендгенска структурна анализа | 56 |
| 5.2.5 | Трансмисиона електронска микроскопија | 57 |
| 5.3 | Мерења електричне отпорности узорака ЛИГ-а на умреженом алгинату | 58 |
| 5.4 | Мерења електричне отпорности ЛИГ-а на полиимиду | 59 |
| 5.5 | Дизајн сензора | 59 |
| 5.6 | Одзив сензора за праћење рада срца и анализа сигнала | 60 |
| 5.7 | Одзив сензора за праћење дисања и анализа сигнала | 65 |
| 6 | Закључак | 71 |
| 7 | Литература | 73 |
| 8 | Биографија и библиографија | 89 |
| 9 | Изјава о ауторству | 92 |
| 10 | Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада | 93 |
| 11 | Изјава о коришћењу | 94 |

1 Увод

По открићу графена 2004. године, започето је интензивно проучавање наноматеријала на бази графена због њихових јединствених физичких и хемијских својстава. Прилагођавањем различитих метода синтезе омогућена је производња порозне графенске структуре која је пронашла примену у широком спектру научних области: од сензорике до уређаја за складиштење енергије [1,2]. Упркос бројним напорима да се начини синтезе порозног графена поједноставе, све постојеће методе захтевале су или високе температуре или вишестепене хемијске третмане [3–5]. Комплексна синтеза ограничавала је потенцијал за масовну производњу и комерцијализацију порозног графена.

Деценију касније, показано је да порозан тродимензионални графен може бити синтетисан једноставним, брзим и економичним поступком, који не захтева коришћење хемикалија и практично не генерише отпад током процеса производње. Озрачивањем комерцијално доступне полиимидне траке ласерским снопом угљен-диоксидног ласера, дошло је до директне конверзије полимерног материјала у тродимензионалне порозне графенске структуре [6]. Синтетисани материјал је назван ласерски индукован графен (ЛИГ). Контролисањем радних параметара ласера могуће је утицати и на одређена својства овако произведеног графена, попут морфологије, хемијског састава и хидрофилности. Самим тим могуће је оптимизовати својства ЛИГ-а за одговарајуће примене. Сензорика, роботика, заштита животне средине и складиштење енергије само су неке од области у којима је примењен овај материјал [7].

Како је утврђено да карактеристике ЛИГ-а зависе од избора супстрата, започета је потрага за новим полимерима погодним за ласерску индукцију графена. Успешна производња ЛИГ-а убрзо је демонстрирана и на другим материјалима који садрже велики проценат угљеника, међу којима су: материјали који садрже лигнин, целулозу или полидиметилсилоксан, полистирени, етиленгликол, политетрафлуороетилен, па чак и природно дрво [8,9]. Међутим, већини полимера на којима је индукција графена реализована недостаје биокомпатибилност, како би се без проблема могли применити у медицини или носивој електроници [10].

У области сензорике јавила се потреба за конструисањем носивих сензора за праћење физиолошких параметара испитиваног субјекта. Такви сензори потенцијално се могу користити за праћење здравственог стања појединца или у случају акцидента са великим бројем жртава. Различите врсте носивих сензора за праћење физиолошких параметара су тренутно у развоју, а физиолошки параметри који се могу пратити су: крвни притисак, брзина и запремина дисања, сатурација кисеоника, температура тела и рад срца [11]. Иако пиезорезистивне карактеристике ласерски индукованог графена указују на могућност примене овог материјала као сензора за праћење рада срца и дисања испитиваног субјекта, објављено је свега неколико почетних студија које потврђују полазну хипотезу [12,13].

Да би се уз помоћ конструисаних сензора прикупиле информације о физиолошким параметрима испитиваних субјеката, неопходно је одабрати адекватан софтвер за анализу добијених сигнала. Python HeartPy је бесплатан софтверски алат који је до сада коришћен за анализу сигнала откуцаја срца различитих комерцијалних сензора. Осим податка о броју откуцаја срца по минути, HeartPy анализа нуди могућност рачунања других параметара, који пружају детаљнији увид у здравствено стање испитаника [14]. Између осталог, могуће је сазнати и фреквенцију дисања субјекта. Све до појаве овог софтверског пакета, фреквенцију дисања није било могуће добити на основу мерења рада срца, осим у случају коришћења оптичких метода [15]. Ипак, овај софтвер до сада није коришћен у спрези са сензорима у развоју.

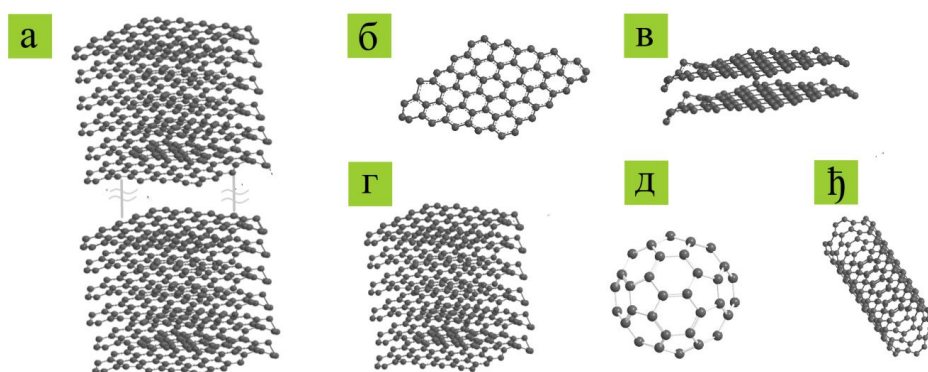
У овом раду извршена је оптимизација производње и детаљна физичкохемијска карактеризација ЛИГ-а добијеног озрачивањем две врсте прекурсора: комерцијално доступног полиимида и лабораторијски синтетисаног биокомпатибилног натријум-алгината. Приказан је и развој сензора на бази ЛИГ-а индукованог на полиимидној траци за праћење рада срца и дисања испитиваног субјекта. Анализа добијеног сигнала и екстракција додатних физиолошких информација о испитиваном субјекту извршене су уз помоћ софтвера Python HeartPy.

2 Теоријски увод

2.1 Структура графена

Пре више од 70 година, Ландау (Landau) и Пејерлс (Peierls) заступали су мишљење да дводимензионали кристали нису термодинамички стабилни и самим тим не могу постојати [16,17]. Њихова теорија убрзо је подржана експерименталном потврдом од стране Мермин (Mermin) и сарадника [18]. Тачка топљења танких филмова рапидно је опадала са смањењем дебљине кристала, услед чега су они постајали нестабилни при дебљинама од приближно десет атомских слојева. Због тога су атомски монослојеви дуго били познати само као интегрални део веће, тродимензионалне структуре, која је обично епитаксијалним растом формирана на врху одговарајућег монокристала [19]. Добијање графена у лабораторијским условима 2004. године показало је да дводимензионални материјали могу самостално егзистирати [20]. Убрзо је потврђена и могућност синтезе других дводимензионалних кристала високог квалитета, као што је монослојни бор-нитрид [21].

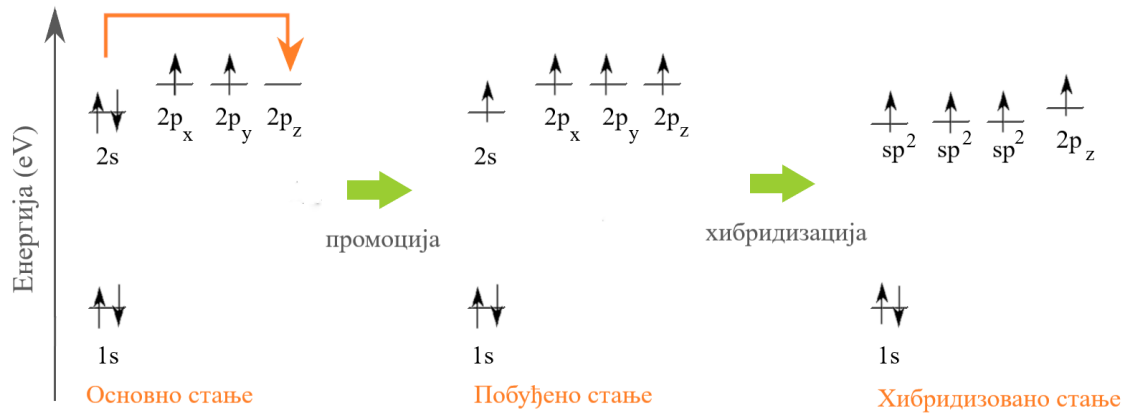
Формално говорећи, графен представља монослој ковалентно везаних атома угљеника распоређених у равни, у теменима шестоугла. Када се материјал састоји од више слојева графена, користе се термини: двослојни, трослојни и вишеслојни графен [22]. У овој тези, термин „графен“ користиће се како за монослој, тако и за материјале који садрже више слојева графена. У случају вишеслојног графена, слојеви су међусобно повезани Ван дер Валсовим (Van der Waals) силама [23]. Различите угљеничне структуре графена илустроване су на Слици 1.



Слика 1. Угљеничне структуре. (а) Графит. (б) Монослојни графен. (в) Двослојни графен. (г) Вишеслојни графен. (д) Фулерен. (ђ) Угљенична нанотуба.

Елементарни конституент графена је угљеник, шести елемент периодног система елемената. То значи да атом угљеника садржи шест електрона који су распоређени у 1s, 2s и 2p атомским орбиталама. С обзиром на то да 2p орбитале имају за ~ 4 eV већу енергију у односу на 2s орбиталу, најповољније стање са енергијског аспекта за атом угљеника у основном стању дато је следећом електронском конфигурацијом: $1s^2 2s^2 2p^2$ (Слика 2). У присуству других атома (попут Н и О) енергијски је повољнија ексцитација једног електрона из 2s орбитале у трећу 2p орбиталу, како би дошло до формирања ковалентних веза. Суперпозицијом 2s и 2p орбитала долази до њихове хибридизације, која у случају атома угљеника може бити sp^3 , sp^2 или sp типа. У случају графена присутан је sp^2 тип хибридизације атома угљеника. Атоми угљеника формирају хексагоналну решетку у равни, при чему је сваки атом удаљен приближно 0,142 nm од суседна 3 атома угљеника, са којима дели по једну σ – везу. Четврта, π – веза, оријентисана је ортогонално у односу на раван. π – везе са сваког атома угљеника међусобном

интеракцијом формирају π и π^* делокализоване електронске облаке, који су одговорни за већину специфичних електронских својстава графена [24].



Слика 2. Шематски приказ атомских орбитала угљеника у основном, побуђеном и хипридизованом стању.

Хексагонална кристална структура графена може се представити преко троугаоне решетке са базисом од два нееквивалентна атома угљеника (Слика 3) [25]. Базисни вектори који дефинишу елементарну ћелију су:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}) \text{ и } \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}). \quad (1)$$

Суседни атоми угљеника повезани су векторима који се могу записати као:

$$\vec{\delta}_1 = \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}), \vec{\delta}_2 = \frac{a}{2}(1, -\sqrt{3}) \text{ и } \vec{\delta}_3 = -a(1, 0). \quad (2)$$

У датим формулама ознака „ a ” представља растојање између два атома угљеника у идеалном графену и износи 0,142 nm. Базисни вектори одговарајуће реципрочне решетке (\vec{b}_1 и \vec{b}_2) добијају се из услова:

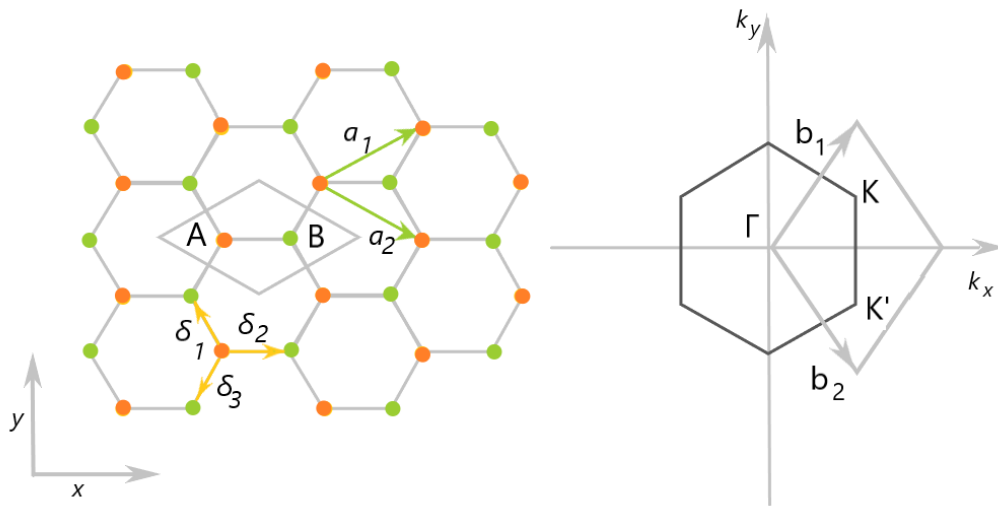
$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}. \quad (3)$$

Одатле се базисни вектори реципрочне решетке могу изразити као [26]:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}) \text{ и } \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}). \quad (4)$$

Графен је материјал у ком не долази до преклапања проводне и валентне зоне, те се он може сматрати полупроводником са нултим енергетским процепом. Ове две зоне додирују се у такозваним Дираковим тачкама (K и K' тачка) на угловима Брилуинове зоне (Слика 3). Управо ове тачке су од примарног интереса при проучавању електронских особина графена и материјала на бази графена. Позиције ових тачака описују се на следећи начин [26]:

$$K = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a}\right) \text{ и } K' = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a}\right). \quad (5)$$



Слика 3. Хексагонална кристална структура графена и приказ јединичне ћелије са базисом два нееквивалентна атома угљеника А и В (лево), и одговарајућа реципрочна решетка (десно).

Описана структура графена резултира јединственим својствима овог материјала, али и пружа широке могућности његове примене, на пример у флексибилној електроници, сензорици и енергетици.

2.2 Важна својства графена

Графен има високу електричну проводљивост. Покретљивост електрона у графену синтетисаним методом микромеханичке ексфолијације на собној температури дотиже вредности до $2\,000\text{ cm}^2/\text{Vs}$ [27]. Уколико се након синтезе примене одговарајући третмани, вредности покретљивости електрона се могу кретати и до $25\,000\text{ cm}^2/\text{Vs}$. Даље побољшање ове вредности постиже се уклањањем супстрата, при чему је у графену забележена до тада највећа вредност покретљивости електрона у полупроводнику, која износи $200\,000\text{ cm}^2/\text{Vs}$ [28]. Када се ово својство упари са високом транспарентношћу, материјали на бази графена постају одлични кандидати за економичну замену материјала који се уобичајено користе у опто-електронским уређајима. Графен је високотранспарентан материјал када се састоји од малог броја слојева. Транспаренција графенских филмова опада линеарно са дебелином филма. За филмове дебелине 2 nm трансмитанса је већа од 95% . Ова вредност остаје већа од 70% све док графенски филм не достигне дебелину од 10 nm [29]. Узимајући у обзир економичност производње графена, његову ниску специфичну површинску електричну отпорност (у просеку $40\ \Omega/\text{sq}$), високу трансмитансу ($>80\%$) и хемијску и механичку стабилност, примена овог материјала као нове врсте флексибилне транспарентне електроде је очекивана [30]. Поред повољних електричних и оптичких својстава, графен испољава и одлична механичка својства. Измерена вредност тачке пуцања за графен без дефеката износила је 42 N/m [31]. Вредности за Јунгов (Young) моду еластичности процењене су у опсегу $0,5\text{-}1\text{ TPa}$, што је упоредиво са вредношћу која је измерена за графит [32]. Због једноставне и економичне производње, препозната је могућност примене графена као адитивног материјала за побољшање механичких својстава различитих материјала [33,34].

2.3 Методе синтезе графена

Графен је могуће синтетисати на различитим супстратима, користећи велики број различитих метода. Међу најзаступљенијим методама за синтезу графена су: микромеханичка ексфолијација, хемијска депозиција из парне фазе, епитаксијални раст на силицијум-карбиду, ексфолијација из течне фазе и ласерска индукција. У наставку текста дат је преглед наведених метода, уз детаљнији опис методе ласерске индукције графена.



Слика 4. Илустрација најзаступљенијих метода синтезе графена смештених на временској скали у зависности од датума прве синтезе.

2.3.1 Микромеханичка ексфолијација

С обзиром на то да графен представља субјединицу графита, чињеница да су се први и уједно најједноставнији начини његове синтезе базирали на директном одвајању из графита је у потпуности оправдана. Научници Новоселов (Novoselov) и Гејм (Geim) су 2004. године објавили рад у коме су описали својства монослојног и вишеслојног графена [20]. Испитивани графен произвели су методом микромеханичке ексфолијације, која је колоквијално позната и као „метод лепљиве траке“. Након одвајања површинских слојева графита лепљивом траком, издвојени графит су поновљеним лепљењем и одлепљивањем стањили до свега неколико атомских слојева угљеника. У неким случајевима успешно су изоловали угљеничне монослојеве, што им је омогућило да проуче и прикажу јединствену електронску структуру овог дводимензионалног материјала.

Сам процес микромеханичке ексфолијације је изузетно брз и једноставан и не захтева коришћење посебне опреме. Парче лепљиве траке се поставља преко узорка графита, а затим одлепи. Љуспице графита које се залепе за траку цепају се дуж равни кристала [35]. Како би се изоловани слој графита стањило, узимају се нове траке и процес се понавља све док се не добије графен жељене дебљине. Микромеханичка ексфолијација и данас представља популаран метод производње графена, како за едукативне, тако и за истраживачке сврхе.

Међутим, оптичком микроскопијом показано је да се димензије овако добијеног графена крећу у границама од свега 5 до 100 μm^2 , али и да се употребом таквог поступка не могу детерминистички добити узорци жељене величине, облика и дебљине. Због тога ова метода није погодна за масовну производњу графена [36]. Са циљем да се поменути недостаци превазиђу, у годинама које су уследиле развијене су друге методе синтезе графена.

2.3.2 Хемијска депозиција из парне фазе

Метода хемијске депозиције из парне фазе заснива се на депоновању угљеничног прекурсора из парне фазе на површину одређеног супстрата. До сада је демонстриран раст графена на великом броју метала осме, девете и десете групе периодног система елемената. Примери ових метала су: Fe [37,38], Ru [39], Co [40–42], Rh [43,44], Ir [45], Ni [46], Pt [47] и Cu [48]. Различите легуре, попут Au–Ni [49], Ni–Mo [50] и нерђајућег челика [51] такође су коришћене као супстрати у процесу депозиције. Оптимални услови за депоновање графена на металима зависе од природе изабраног метала. Највећу пажњу привукли су метални супстрати на бази бакра и кобалта. Транспарентни проводни графенски филмови дужине чак 100 cm успешно су депоновани на бакарној фолији, након чега је извршен и трансфер на друге врсте супстрата [52].

Механизам и врсте хемијских реакција које се дешавају у реакторском систему одређене су различитим факторима, међу којима су: поставка експеримента, температура, притисак и време раста. Разлози популарности ове методе су многобројни, а пре свега подразумевају једноставност поставке експеримента у лабораторијским условима, потенцијал за масовну производњу и повољан однос цене и квалитета произведеног графена [53].

Велики број различитих прекурсора се до сада показао погодним за депозицију графена у реактору. Прекурсори могу бити у чврстом, течном или гасовитом агрегатном стању. Прекурсори у чврстом стању могу се директно унети у реакциони систем. Формирање графена на бакарној подлози показано је од стране Сун (Sun) и сарадника, термалном сублимацијом у присуству H_2 и Ar, коришћењем поли(метил метакрилата) који је spin coating техником нанет на бакарну фолију [54]. Хексан, који представља извор угљеника у течном стању коришћен је као прекурсор од стране Јао (Yao) и сарадника [55]. Међутим, ради постизања што једноставнијих експерименталних услова, најчешће се користе угљенични прекурсори у гасовитом стању, попут метана, који се уводи у реакциону комору преко система за довод гасова. Хемијском депозицијом из парне фазе се добијају слојеви графена високог квалитета и великих површина. Недостаци ове методе су релативно висока цена металне подлоге и потреба за трансфером графена на другу подлогу, који доводи до оштећења материјала. Међу методама за добијање монослојног графена, ова је најисплативија и у највећој мери компатибилна са методама масовне производње и употребе.

2.3.3 Епитаксијални раст на силицијум-карбиду

Реч „epitaxy“ води порекло из грчког језика. „Epi“ значи изнад, а „taxis“ означава уређени начин. Дакле, сама метода представља раст кристалног слоја материјала на површини одговарајућег кристалног супстрата, при чему прати структуру датог супстрата. Епитаксијални раст на силицијум-карбиду (SiC) подразумева производњу графена сублимацијом силицијума на високим температурама (1200-1600 $^{\circ}\text{C}$) са графитизацијом преосталог угљеника у условима високог вакуума [56].

Ова метода пружа могућност производње висококвалитетног графена релативно великих димензија, са униформном дебљином. Метода не захтева додатни трансфер произведеног графена на друге супстрате, што омогућава директну фабрикацију електронских уређаја на полупроводничком супстрату од SiC .

Третирањем кристала SiC на високим температурама атоми силицијума напуштају кристал, остављајући на површини угљеничну структуру, која прераста у структуру графена [57]. Високе температуре обезбеђују уређен и чист графен. Недостатак ове методе је висока цена SiC супстрата.

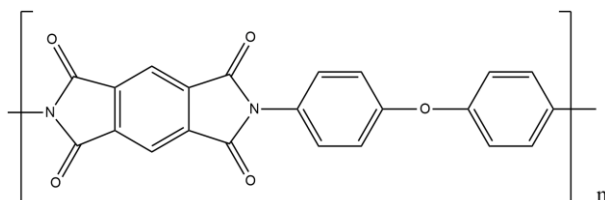
2.3.4 Ексфолијација из течне фазе

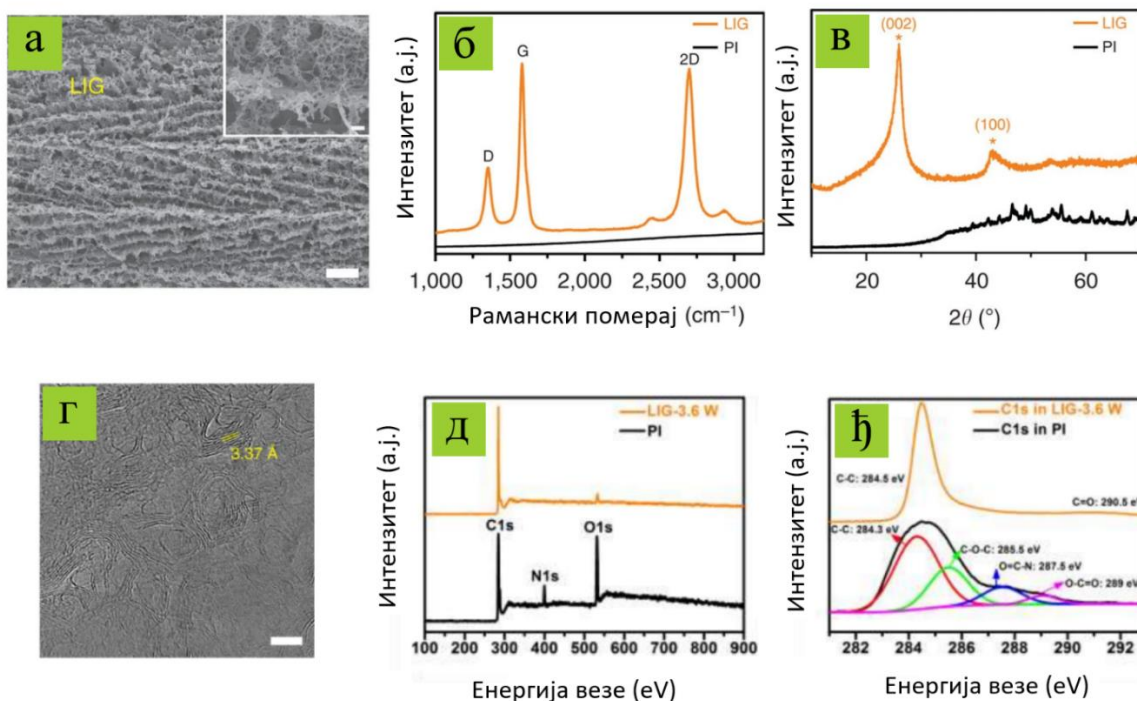
Принцип ексфолијације из течне фазе генерално се заснива на раслојавању материјала молекулама растварача чије је продирање између слојева датог материјала индуковано неком од метода које изазивају турбулентно кретање раствора [58,59]. Продирање молекула растварача између слојева графита доводи до његове фрагментације, смицања и раздвајања, а на крају и формирања графена. Према методама које се користе за индукцију турбулентног кретања, ексфолијације се могу поделити на: ексфолијацију индуковану ултразвучним таласом, ексфолијацију млевењем, микрофлуиднодинамичку ексфолијацију и електрохемијску ексфолијацију. Без обзира на то која од наведених метода се примењује, ексфолијација подразумева три поступка синтезе: дисперговање материјала у раствору, ексфолијацију и пречишћавање [60].

2.3.5 Ласерска индукција графена

2.3.5.1 Ласерска индукција графена на полиимиду

Озрачивањем комерцијално доступног полиимидног филма ласерским снопом при амбијенталним условима долази до конверзије полимерног прекурсора у порозну графенску структуру која се назива ласерски индукован графен (ЛИГ). Хемијска формула полиимида дата је на Слици 5. Параметри ласера контролишу се помоћу одговарајућег софтвера на рачунару који је повезан са ласером, при чему је могуће задати жељену геометрију и димензије ЛИГ-а.





Слика 6. Физичкохемијске методе карактеризације првог произведеног узорка ЛИГ-а. (а) Скенирајући електронски микрограф. (б) Рамански спектар. (в) Дифрактограм Х зрака. (г) Трансмисиони електронски микрограф. (д) Спектри добијени фотоелектронском спектроскопијом Х-зрака. (е) Деконволуција спектра добијених фотоелектронском спектроскопијом Х-зрака. Прилагођено из реф. [8] уз дозволу John Wiley and Sons.

2.3.5.2 Одабир ласера за индукцију графена

У литератури је до сада демонстрирана употреба различитих типова ласера за сврхе производње ЛИГ-а. У наставку текста дат је преглед коришћених ласера и добијених резултата.

2.3.5.2.1 Инфрацрвени ласери

Молекули угљен-диоксида у инфрацрвеним ласерима испољавају оптичку емисију на таласној дужини из инфрацрвене области ($10,6 \mu\text{m}$). С обзиром на то да полимери интензивно апсорбују светлост на овој таласној дужини, процес карбонизације започиње већ на површини полимера. Као резултат, слојеви полимера који се налазе на врху материјала трансформишу се у графен, док доњи слојеви остају непромењени и служе као механичка подршка. Бисвас (Biswas) и сарадници детаљно су испитали процес конверзије полиимидног прекурсора у ЛИГ коришћењем угљен-диоксидног ласера. Карбонизација полиимида одиграла се при примењеној снази од свега ($0,21 \pm 0,02$) W, док се графитизација десила при снази ласера од ($0,5 \pm 0,03$) W [62]. Минимална снага потребна за графитизацију линеарно зависи од брзине скенирања ласера, што значи да већа брзина скенирања захтева већу снагу ласера [63]. Због дифракционог ограничења на пречник ласерског снопа, инфрацрвеним ласером се могу произвести линије ЛИГ-а ширине не мање од $60\text{-}100 \mu\text{m}$.

Оптичка пропација ласерског снопа унутар полимерних филмова игра одлучујућу улогу у регулисању хемијског састава производа добијених ласерском индукцијом. Интензитет снопа ласера након уласка у полимер дат је следећом једначином

$$I = I_0 \cdot e^{-\frac{\alpha}{z}}, \quad (6)$$

где су:

I_0 – иницијални интензитет ласера, z – дубина продирања снопа у полимерни филм и

α – коефицијент апсорпције.

Апсорпциони коефицијент у великој мери зависи од таласне дужине ласера. У типичним полимерима, за ласер таласне дужине 405 nm или 10,6 μm овај коефицијент има релативно високу вредност [64]. Са друге стране, апсорпциони коефицијент има знатно ниже вредности за ласер таласне дужине 1064 nm, што доводи до продирања ласерског снопа и у ниже слојеве полимера, а затим и до њиховог превођења у графенски облик. С обзиром на то да полиимид, полимер који се уобичајено озрачује ради индукције графена, није у потпуности транспарентан за ласерски снап ове таласне дужине, резултујуће слабљење интензитета снопа може индуковати мерљиве промене како у хемијском саставу тако и у микроструктури графена. Ли (Li) и сарадници успешно су индуковали графен Nd:YAG ласером и демонстрирали његову примену у производњи мембрана за десалинацију морске воде коришћењем соларне енергије [65].

2.3.5.2.2 Ултраљубичасти ласери

Ова врста ласера иницијално је коришћена за ласерску редукцију графен-оксида [66], али се данас користи и за директну индукцију графена на полиимиду. Захваљујући мањим таласним дужинама, ласерски снап у случају ултраљубичастих ласера може имати мање димензије у односу на снап инфрацрвених ласера. Ширина најтањих линија ЛИГ-а које су добијене овом врстом ласера износиле су 30-50 μm [67,68]. Када су примењене таласне дужине ласера мање од 400 nm, фотохемијски ефекти у великој мери утичу на индукцију графена, при чему долази до уклањања кисеоничних остатака са графена [65]. За разлику од фототермалног ефекта, апсорбована енергија фотона може довести до раскидања хемијских веза [69]. Карвалхо (Carvalho) и сарадници показали су примену ЛИГ-а добијеног ултраљубичастим ласером у производњи сензора истезања [67].

2.3.5.2.3 Ласери из видљиве области

Применом ласера таласне дужине из видљиве области успешно је индукован графен на различитим угљеничним полимерима [70,71]. Приказана је побољшана резолуција коришћењем ласера таласне дужине 405 nm, уз помоћ ког је добијена линија ЛИГ-а дебљине 12 μm [68]. Стенфорд (Stanford) и сарадници демонстрирали су јаку апсорпцију фотона из области видљиве плаво-љубичасте светлости, која је резултовала конверзијом полиимида у ЛИГ, са применом у флексибилној електроници [68].

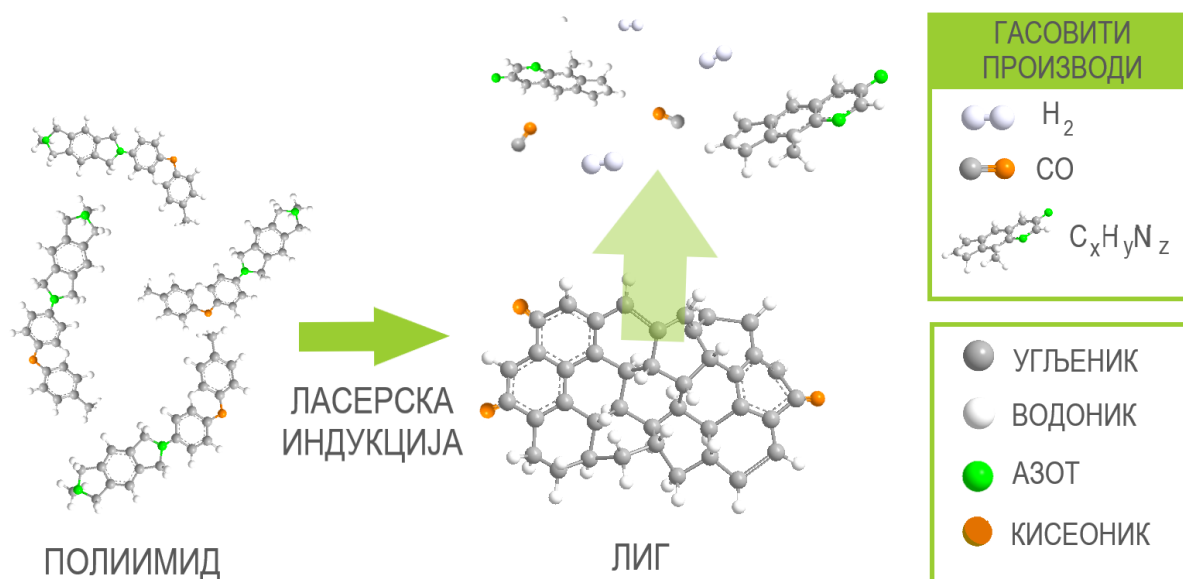
2.3.5.3 Механизам формирања ЛИГ-а

Процес ласерске аблације полимера представљао је предмет проучавања научника још од раних осамдесетих година прошлог века [72]. Процеси који се дешавају на површини материјала током излагања ласерском зрачењу могу се груписати у два комплементарна модела: фотохемијски и фототермални. Фотохемијски ефекти повезани су са ексцитацијом у материјалу, до које долази када упадни фотони имају довољну количину енергије за изомеризацију или раскидање постојећих и формирања нових хемијских веза [73]. Са друге стране, фототермални ефекат се јавља услед локализованог загревања на површини узорка који се озрачује ласерским снопом, што може узроковати раскидање одређених хемијских веза

и реорганизацију атома или потпуну аблацију материјала (у случају прекомерног излагања ласерском зрачењу). Фотохемијско раскидање веза зависно је од таласне дужине фотона, као и начина њихове интеракције са одређеним хемијским везама у материјалу прекурсора. Фототермални ефекат је у већој мери условљен одабиром сета радних параметара ласера као што су снага, резолуција и брзина скенирања ласера, који одређују температуру која се развија на површини узорка [74].

Познато је да приликом примене ласерског зрачења краћих таласних дужина и кратких пулсева углавном долази до индуковања фотохемијских процеса у узорку. У складу са тим, очекује се да коришћење континуалног угљен-диоксидног ласера са зрачењем таласне дужине 10,6 μm не индукује појаву фотохемијских већ фототермалних ефеката. Приликом озрачивања узорка ласерским снопом, долази до вибрација у његовој кристалној решетци, што може довести до развијања екстремно високих температура (и до 2500 $^{\circ}\text{C}$) које се могу измерити ласерски индукованом флуоресценцијом [75]. Систем се јонизује и формира се пражњење у виду плазме, које се појављује у форми кратких светлосних пулсева на површини материјала. При овим температурама долази до раскидања хемијских веза између појединих атома, попут: C–O, C=O и N–C. Ови атоми се међусобно рекомбинују и отпуштају у атмосферу као гасови. Дрastiчан пад заступљености атома кисеоника и азота у узорку након озрачивања ласером, уочен у спектрима енерго-дисперзивне спектрометрије, поткрепљује ову тврдњу. Током процеса индукције долази до карбонизације и графитизације узорка кроз процесе ароматизације и кондензације, што води до формирања угљеничне решетке богате sp^2 доменима, која заправо представља ласерски индукован графен.

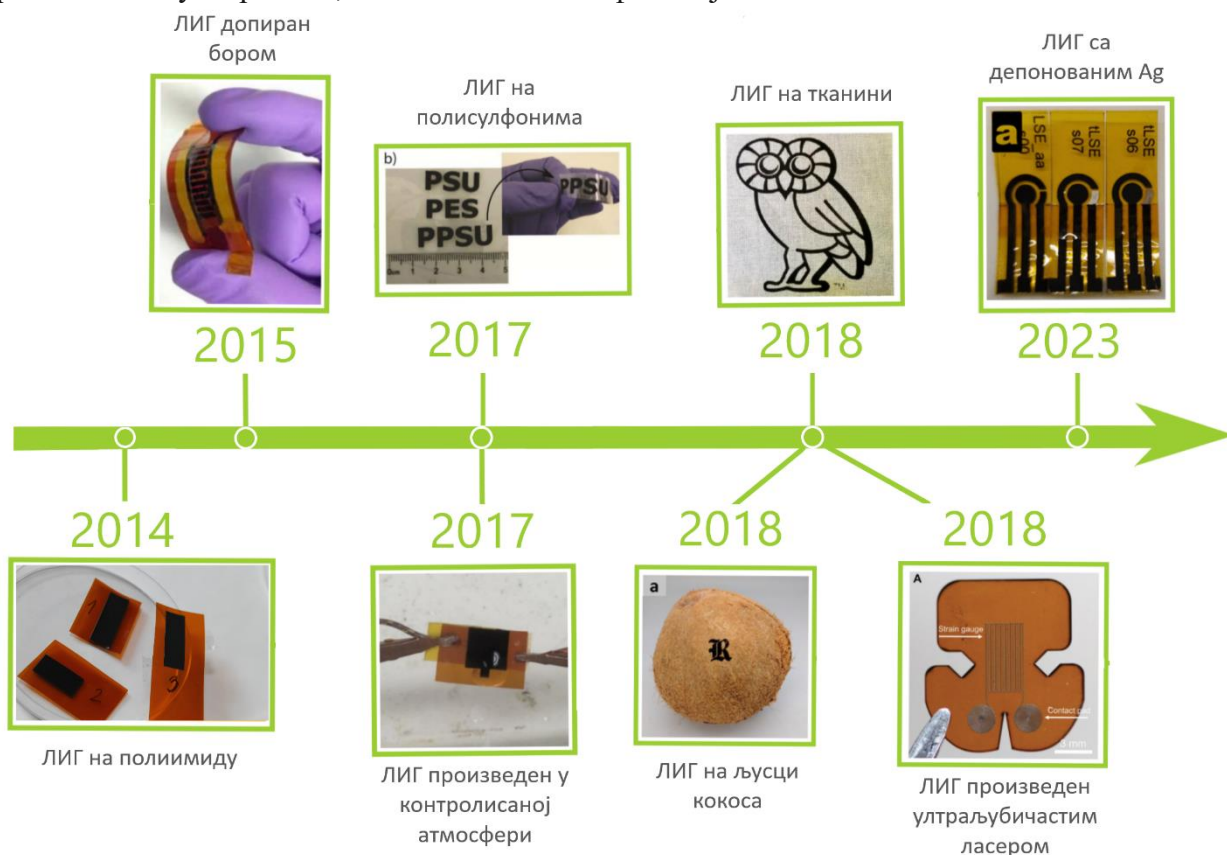
Због комплексности и велике брзине процеса индукције, механизам још увек није у потпуности објашњен и није познато да ли се он заснива на фототермалном или фотохемијском ефекту, или се ипак јавља као њихова комбинација [76]. Удео поменутих ефеката зависиће од хемијског састава супстрата који се озрачује и одабраног извора ласерског зрачења [77–79]. Механизам ласерске индукције на примеру полиимида, који се уобичајено користи као прекурсор илустрован је на Слици 7.



Слика 7. Илустрација механизма формирања ЛИГ-а на полиимиду.

2.3.5.4 Нови прекурсорни материјали за синтезу ЛИГ-а

Након успешно реализоване индукције графена на полиимиду, започета је потрага за другим термопластичним полимерима који се могу користити као прекурсори за производњу ЛИГ-а. До сада је потврђена индукција не само на различитим термопластичним полимерима, већ и на ароматичним и алифатичним биоматеријалима [8]. Такође је спроведена и хемијска модификација произведеног ЛИГ-а [8]. На Слици 8. дат је хронолошки приказ значајних примера узорка ЛИГ-а добијених на различитим прекурсорним материјалима, као и узорка на којима је извршена хемијска модификација. Ласерска индукција графена извршена је први пут на комерцијалном полиимиду 2014. године [6]. Већ наредне године, произведен је флексибилан ЛИГ допиран атомима бора [80]. У годинама које су уследиле испитана је могућност производње ЛИГ-а на различитим материјалима, као што су термопластични полимери, текстил и љуска кокоса [8]. Показана је и индукција графена коришћењем различитих врста ласера, као и индукција у атмосферама различитих гасова [81,82]. Произведени узорци ЛИГ-а пронашли су примену у различитим областима науке. На пример, 2023. године показана је примена електроде на бази ЛИГ-а са депонованим сребром у електрохемијским мерењима [83]. У наставку текста описана је индукција графена на различитим супстратима, као и њихова модификација.

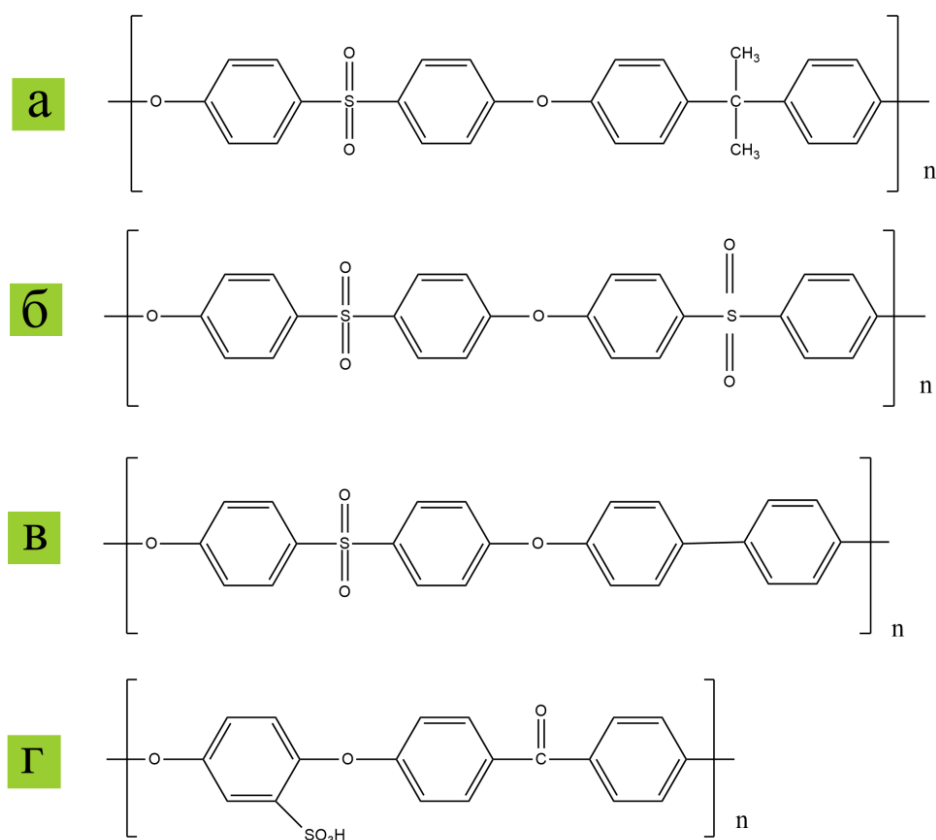


Слика 8. Примери узорка ЛИГ-а произведених на различитим прекурсорним материјалима и хемијски модификованих узорка ЛИГ-а. Прилагођено из реф. [8, 80-84] уз дозволе John Wiley and Sons и American Chemical Society.

2.3.5.4.1 Ласерска индукција на термопластичним полимерима

Примери термопластичних полимера на којима је демонстрирана индукција графена озрачивањем ласерским снопом у амбијенталним условима су полимери из класе полисулфона. Међу њима су полисулфон, полиетер сулфон и полифенилен сулфон. С обзиром на то да су ова једињења богата сумпором, добијени узорци ЛИГ-а били су допирани сумпором. Због одличних механичких карактеристика, термалне стабилности и хемијске инертности у целом рН опсегу, поменута једињења омогућавају широки спектар примена када су у питању различите методе хемијских сепарација. Осим тога, ови полимери се користе у микроелектронским технологијама, при производњи танких филмова, горивних ћелија и биоматеријала. Будући да ЛИГ допирани сумпором има повољне електрохемијске особине и спречава биолошко обраштање, може се ефикасно користити како за *in-situ* деконтаминацију и деградацију полутаната у води тако и као порозна електрода за капацитивну дејонизацију [84].

Методом ласерске индукције, графен је такође произведен коришћењем сулфонованог поли (етер етер) кетона. Фототермалном дехидрогенизацијом произведена је порозна графенска структура током озрачивања пулсним ласером. Проводни графенски филм пронашао је примену као флексибилан суперкондензатор [85]. Хемијске формуле термопластичних материјала који су се показали као адекватни прекурсори за производњу ЛИГ-а представљене су на Слици 9.



Слика 9. Хемијске формуле термопластичних полимера на којима је успешно извршена ласерска индукција графена: (а) полисулфон, (б) полиетерсулфон, (в) полифенилен сулфон и (г) сулфоновани поли (етер етер) кетон.

2.3.5.4.2 Ласерска индукција графена на ароматичним биоматеријалима

Најзаступљенији обновљиви ресурси који у свом саставу имају ароматичне структуре и могу се потенцијално примењивати као прекурсори за индукцију графена јесу лигноцелулозни материјали. Лигнин у својој структури садржи велики број бензенских прстенова, ковалентно везаних са другим функционалним групама. Састоји се од три ароматична мономера: р-хидроксифенил, гвајацил и сиригил (Слика 10(а)) [86]. При коришћењу материјала попут комада дрвета или синтетисаних материјала од екстрахованог лигнина, процес конверзије у графен базира се на раскидању C–C, C–O, и C–H веза како унутар, тако и изван ароматичне структуре, након чега следи реорганизација атома и формирање графенских структура. Степен графитизације узорка зависи од степена пиролизне активности која је одређена параметрима ласера. Принцип конверзије је сличан конверзији полиимида у ЛИГ, с обзиром на то да су обе врсте полимера богате ароматичном структуром. Међутим, сваки појединачни полимер одликује се одређеним специфичностима које су условљене његовом хемијском структуром и дистрибуцијом ароматичних компонената у молекулу [87].

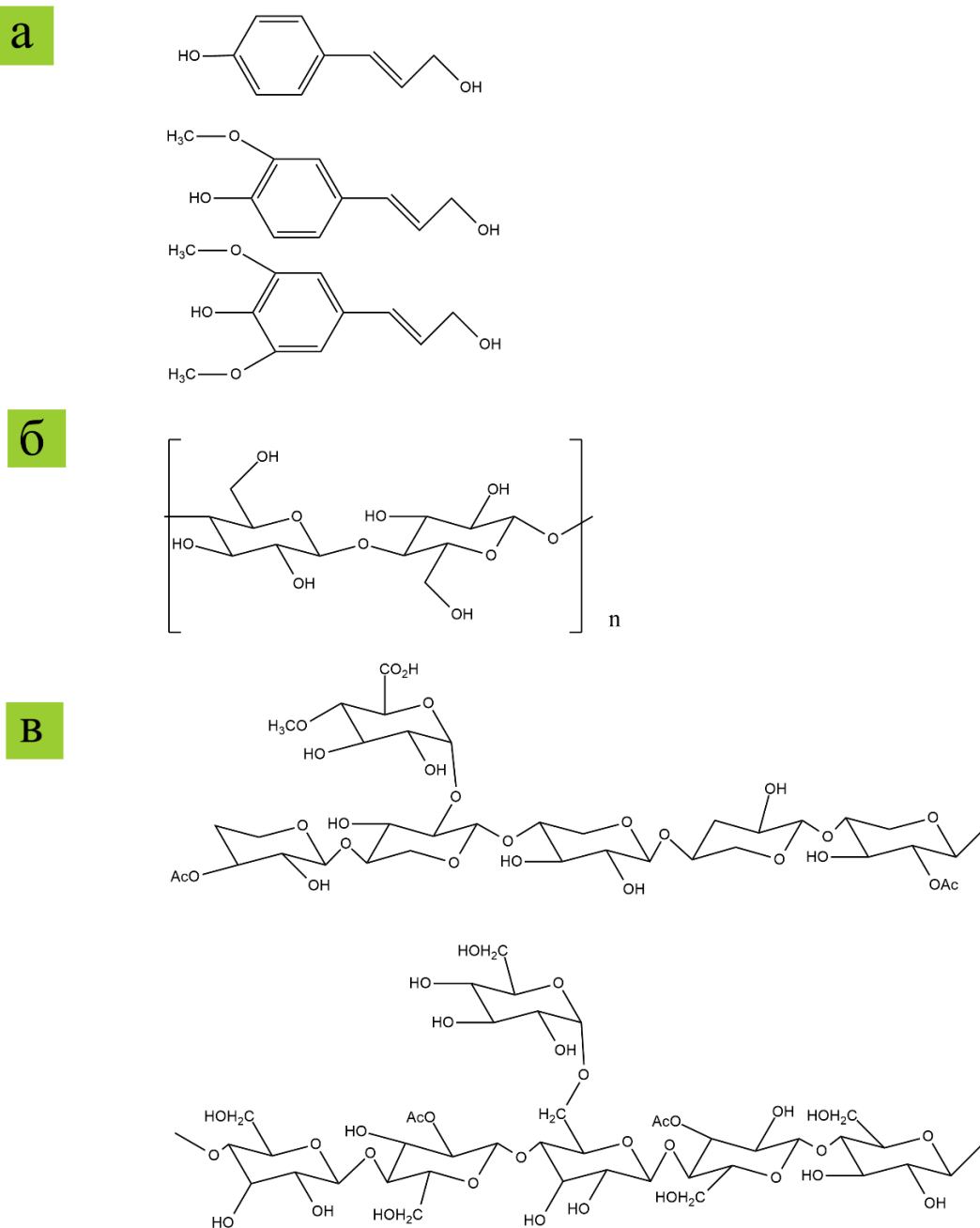
Када се разматра фотохемијска деградација која се јавља током ласерског озрачивања биополимера, морају се узети у обзир одређене зависности између полимерне структуре лигнина и његове интеракције са упадним фотонима. Неколико студија је показало да приликом озрачивања полимера зрачењем из UV области постоји већа вероватноћа раскидања α и β -гликозидних веза, док су хемијске везе које постоје у ароматичном прстену отпорне на UV зрачење [88]. То значи да ароматични скелет лигнина обично остаје очуван, уз могућу реорганизацију атома и полимеризацију. Слични закључци изведени су касније и у случају коришћења инфрацрвеног ласера [89]. Међутим, фотохемијски процеси сами за себе нису довољни за индукцију графитизације. За то је потребно да се деси пиролиза лигнина. У већини пиролизних реакција лигнина, најпре долази до деполимеризације у виду раскидања различитих етарских веза (C–O–C) и кондензованих C–C веза, што води до формирања угљеничних продуката у гасовитом и чврстом агрегатном стању [90]. Повећање температуре током реакције пиролизе доводи до даље деградације ових производа и мономера лигнина, као и до синтезе ароматичних структура међу којима су фенол и бензен [91–93].

Описани принцип пиролизе користи се као модел за разумевање ласерске индукције графена на материјалима на бази лигнина. У случају ласерске индукције, прекурсор је изложен далеко вишим температурама у краћим временским интервалима, при чему долази до одигравања сличних пиролизних процеса који се могу приказати у два корака:

- 1) Фотохемијски индуковано раскидање хемијских веза и вибрације атома, које резултују у локализованом загревању материјала и његовој деполимеризацији, декарбоксилацији и дехидратацији, раскидањем следећих хемијских веза: C–O–C, C–O, C–C, и C–H. Процес је праћен рекомбинацијом атома кисеоника, водоника и незнатне количине угљеника у гасовите производе.
- 2) Температурски изазвано преуређивање ароматичних једињења и других хемијских структура на бази угљеника уз формирање графитних структура у којима доминира sp^2 врста хибридизације. У овој фази активне су реакције затварања прстена. Током ласерског озрачивања поступци уклањања кисеоничних функционалних група и промена хибридизације атома угљеника из sp^3 у sp^2 дешавају се симултано. На процес се може утицати контролисањем радних параметара ласера [91].

Угљенични прекурсори на бази лигнина успешно су конвертовани у ЛИГ. Одређено је да дрво које садржи већи проценат лигнина може бити конвертовано у квалитетнији ЛИГ. Дрво сушено у пећници садржи око 18-30% лигнина [94]. Други природни материјали као што су плута, љуска кокоса и кора кромпира садрже већи проценат лигнина у односу на дрво (~25, 30 и 36% редом) [95–97]. Због већег садржаја лигнина, показано је да ови материјали могу бити конвертовани у ЛИГ вишеструким озрачивањем пулсним ласером чак и при

атмосферским условима, за разлику од индукције на дрвету, где долази до интензивног сагоревања уколико претходно није спроведен одговарајући хемијски третман [9].



Слика 10. (а) Хемијске формуле мономера лигнина: р-хидроксифенил, гвајацил и сирингил. (б) Хемијска формула целулозе. (в) Хемијска формула уобичајених облика хемицелулозе.

2.3.5.4.3 Ласерска индукција графена на алифатичним биоматеријалима

Алифатични биополимери који се користе као прекурсори за синтезу ЛИГ-а најчешће се могу наћи у форми целулозе и хемицелулозе. Целулоза настаје спајањем глукозних мономера β -1,4 везом, са релативно сличним односом заступљености атома угљеника и кисеоника у молекулима (Слика 10(б)). Ови полимерни ланци даље су повезани водоничним везама на интра и интермолекулском нивоу и тако формирају комплексније структуре као што су влакна у папиру [98,99]. Слично томе, хемицелулозни материјали се састоје од различитих мономера

укључујући глукозу, галактозу, манозу и ксилозу, обично са нижим нивоом кристаличности у односу на целулозу (Слика 10(в)) [100].

Ласерско озрачивање алифатичних прекурсора изазива раскидање веза између атома С–Н, С–О–С и С–С у њиховој структури кроз фотохемијске и фототермалне процесе, уз реорганизацију преосталих атома у зависности од температуре која се развила на површини узорка, а која је одређена радним параметрима ласера [101]. У поређењу са ароматичним прекурсорима, алифатични не поседују нужно ароматичне прстенове са sp^2 хибридизованим С-атомима. Стога, ови материјали захтевају веће нивое излагања ласерском зрачењу, како би се постигао еквивалентан степен графитизације као у случају ароматичних прекурсора. Због тога обично долази до формирања аморфније структуре у поређењу са ароматичним полимерним прекурсорима [102,103]. У комплексним природним материјалима, као што је дрво, заступљене су и ароматичне и алифатичне компоненте у одређеном уделу. Утврђено је да једностепени процес озрачивања супстрата може бити довољан за синтезу ЛИГ-а, у зависности од врсте коришћеног ласера и атмосфере [9]. За супстрате у чијој структури преовладава заступљеност алифатичних компоненти, као што су различите врсте папира, могућност једностепеног превођења супстрата у ЛИГ није потврђена. Различити аутори су пријавили неопходност одређених третмана који претходе озрачивању узорка, попут увођења додатних хемијских група, коришћења ретарданата или промовисања реакција оксидације [104–106]. Овакви третмани повећавају термалну стабилност супстрата. У супротном, већина алифатичних супстрата претрпеће пиролитичку декомпозицију, која подразумева формирање испарљивих једињења и потпуну аблацију супстрата [107].

Ласерско озрачивање структура на бази целулозе и хемицелулозе углавном индукује деполимеризацију полимерних ланаца раскидањем С–О–С гликозидних веза или фотооксидативну деградацију која може довести и до формирања реактивних радикала [108]. Након хемијског предтретмана графен је успешно индукован на папиру и различитим тканинама [109].

Важно је напоменути да се све описане реакције одвијају изузетно брзо у поређењу са класичним пиролитичким реакцијама, због пулсне природе већине ласера и веома високих температура које се развијају на површини материјала, што знатно отежава могућност предвиђања механизма превођења полимерног прекурсора у ЛИГ.

2.3.5.4.4 Модификација хемијског састава ЛИГ-а

У циљу побољшања физичких, хемијских и електричних особина материјала у великом броју случајева се приступа модификацији њиховог хемијског састава. На пример, допирање хетероатомом довело је до успешне модификације електронских особина различитих материјала, укључујући силицијум, дихалкогениде прелазних метала и на крају графен [110–114]. Осим тога, формирање композита са графеном омогућило је не само знатно побољшање његових физичких и хемијских карактеристика [115–119], већ и отварање могућности за нове примене у различитим областима науке и технологије [119–121]. У случају ЛИГ-а, два су могућа начина за модификацију састава: *in situ* и *ex situ*.

In situ модификација ЛИГ-а

In situ модификација подразумева формирање ЛИГ-а одговарајућег састава током озрачивања полимерног прекурсора ласерским снопом. На састав индукованог графена утицаће одабрани сет параметара ласера, атмосфера и састав полимерног прекурсора.

Одабир радних параметара ласера

Радни параметри ласера међу којима су снага, брзина скенирања, резолуција, таласна дужина и ширина пулса одредиће хемијски састав, дебљину и морфологију индукованог графена, као и димензије пора које се у њему формирају [122,123]. Такође, електрична проводљивост ЛИГ-а може се у великој мери побољшати применом одговарајуће комбинације поменутих

параметара [124–127]. Правилним одабиром сета параметара ласера обезбеђује се и мањи број дефеката који се формирају у структури графена током процеса озрачивања.

Снага је главни параметар ласера, који одређује количину енергије којом је изложен прекурсор током ирадијације. Подешавањем снаге ласера одређује се и температура која се развија на површини узорка, на рачун које ће у идеалном случају доћи до раскидања одређених хемијских веза и реорганизације атома, без нежељене аблације узорка. Повећање снаге ласера води до интензивнијег локалног загревања прекурсора, које помаже раскидању хемијских веза и чини тај процес ефикаснијим. Примена већих вредности снаге ласера такође ће довести до смањења концентрације кисеоника у индукованом графену [128].

Други радни параметар који у великој мери утиче на квалитет индукованог графена је брзина скенирања ласера. Брзина скенирања утиче на расподелу енергије ирадијације код свих типова ласера, како пулсних тако и континуалних. За ниже брзине скенирања, ефективна вредност енергије ласерског зрачења је већа, што обично води ка већем степену графитизације. По достизању одређене критичне вредности долази до аблације прекурсорног материјала. Насупрот томе, брже скенирање ласера води ка смањењу ефективне вредности енергије која се депонује на узорак у свакој тачки његове површине.

Проучаван је и утицај енергије ласера на порозност ЛИГ-а. Веће енергије ласера индуковале су графен порозније структуре, док енергије ниже од $5,5 \text{ J cm}^{-2}$ нису биле довољне за конверзију полимера у графен [129,130].

Са повећањем вредности сваког параметра, расте хидрофобност индукованог графена. На пример, при брзини скенирања 160 mm/s и фреквенцији 20 kHz произведен је графен суперхидрофобних својстава са углом квашења већим од 150° [126]. Ове опсервације у складу су са претходно публикованим резултатима о хидрофилности материјала на бази угљеника [131].

Показано је такође да морфологија и дебљина индукованог графена као и димензије пора које се у њему формирају зависе од примењених параметара ласера [122,123]. На пример, варирањем снаге или брзине скенирања ласера, различите истраживачке групе успешно су подешавале однос атома угљеника, азота и кисеоника и мењале хидрофилност површине материјала [6,132,133]. Зато је потребно извршити оптимизацију процеса индукције, која подразумева проналажење одговарајуће комбинације радних параметара ласера, који ће бити такви да обезбеђују формирање ЛИГ-а, а који неће деградирати полимерни супстрат приликом индукције.

Атмосфера

Састав атмосфере у којој се одвија процес ласерске индукције у неким случајевима показао се као важан фактор за формирање квалитетног ЛИГ-а. У литератури је до сада описан утицај атмосфере азота, аргона и водоника на редукцију прекурсора и уклањање нежељених хемијских веза између угљеника и кисеоника [81,134]. Састав атмосфере је веома важан за контролисање степена графитизације биополимера, јер може утицати на термалну стабилност узорка. Са друге стране, присуство кисеоника у атмосфери може изазвати израженије сагоревање, што води до формирања испарљивих једињења и порозније морфологије ЛИГ-а [135]. На пример, у случају ласерске индукције графена на комаду дрвета, неопходно је да се процес одигра у инертној атмосфери, због тога што у присуству ваздуха не долази до графенизације узорка, већ до комплетног сагоревања материјала.

Ли (Li) и сарадници дизајнирали су затворену комору са прозором од ZnSe који је пропустљив за инфрацрвене зраке [81]. Увођењем различитих гасова у комору, као што су Ar, O₂, H₂ и SF₆, било је могуће контролисати атомски проценат угљеника, кисеоника и флуора, а затим и хидрофилност материјала [136]. Хидрофобна својства овако припремљених мембрана показала су се као значајна за примене у сепарацији уља и воде, као и за поступак десалинације воде [137,138].

Састав прекурсора

Ласерским озрачивањем прекурсора који садржи адитиве, могуће је директно индуковати ЛИГ са различитим хемијским саставом. Пенг (Peng) и сарадници припремили су полиимидни филм са борном киселином. Формирани ЛИГ је био допиран бором, при чему су атоми угљеника, бора и кисеоника били равномерно распоређени у узорку, што је потврђено енерго-дисперзивном спектрометријом [80]. На исти начин су Је (Ye) и сарадници припремили различите наночестице попут Co_3O_4 , Fe_3O_4 и MoO_2 са униформном расподелом величина у ЛИГ-у ласерским озрачивањем полиимидног филма који је садржао комплексе метала [139].

Ex situ модификација

У случају ex situ модификације, ЛИГ се најпре формира ласерским озрачивањем полиимида, који затим подлеже даљим процесима обраде. На пример, електродепозицијом материјала на ЛИГ успешно је произведен велики број различитих композита [83,140]. Материјали који се депонују могу бити полимери, као што је полианилин или оксиди метала попут MnO_2 и FeOOH [140]. Могуће је спровести и додатно озрачивање формираног ЛИГ-а. Џанг (Zhang) и сарадници су на тај начин синтетисали ЛИГ са честицама NiFe са подесивим односима атома никла и гвожђа [141]. Осим наведених, до сада су припремљени узорци ЛИГ-а у спрези са различитим материјалима, како би се оформили композити са одговарајућим својствима и применама [142]. Неки од примера коришћених материјала су: полиетилен, епокси смола, чврсти угљоводоници и Портланд цемент.

Једна од најједноставнијих метода која се користи за побољшање постојећих или постизање својстава које графен иницијално нема, јесте допирање. Угљенична структура допирана хетероатомима обезбеђује велики број активних места за електрохемијске реакције, што омогућава ефикасан трансфер јона током електрохемијских процеса [143,144]. Је (Ye) и сарадници су мешали N-метилпирилоидон са комплексима метала у амидној киселини и на тај начин произвели полиимидни филм који је садржао комплексе метала. Комплекси су ласерским третманом преведени у наночестице оксида метала. На тај начин припремљени су узорци ЛИГ-а допирани следећим оксидима: LIG-MoO_2 , $\text{LIG-Co}_3\text{O}_4$ и $\text{LIG-Fe}_3\text{O}_4$ [139]. Овако припремљен графен показао је одличну каталитичку активност са потенцијалном применом у електрокатализи код горивних ћелија. Клерики (Clerici) и сарадници и Четри (Chetry) и сарадници депоновали су MoS_2 на полиимид различитим методама, али су након ласерског озрачивања у оба случаја произвели порозни MoS_2 -ЛИГ, који је показао добра електрохемијска својства [145,146].

Атоми попут бора, азота, фосфора и сумпора такође представљају важне допанте. Увођење ових атома у структуру прекурсора знатно може побољшати електрохемијска својства ЛИГ-а. Пенг (Peng) и сарадници су први припремили полиимидни филм који је садржао атоме бора. Смеша борне и персирћетне киселине припремљена је у форми филма и озрачена угљен-диоксидним ласером у атмосферским условима, дајући бором допиран ЛИГ, чија је примена демонстрирана у виду флексибилног микросуперкондензатора. На овај начин, максимална специфична капацитивност израђеног уређаја достигла је вредности од $16,5 \text{ mF/cm}^2$, што је три пута веће од резултата који се постиже коришћењем недопираног ЛИГ-а. Такође, густина енергије повећана је 5-10 пута, што ову комбинацију материјала чини добрим кандидатом за будуће примене у микроелектроници [80].

Џанг (Zhang) и сарадници показали су могућност примене ЛИГ-а допираног атомима азота као аноде за натријум јонске батерије. Као полимерни прекурсор коришћена је меша полиимида и урее, која је озрачивана угљен-диоксидним ласером у атмосфери азота [147].

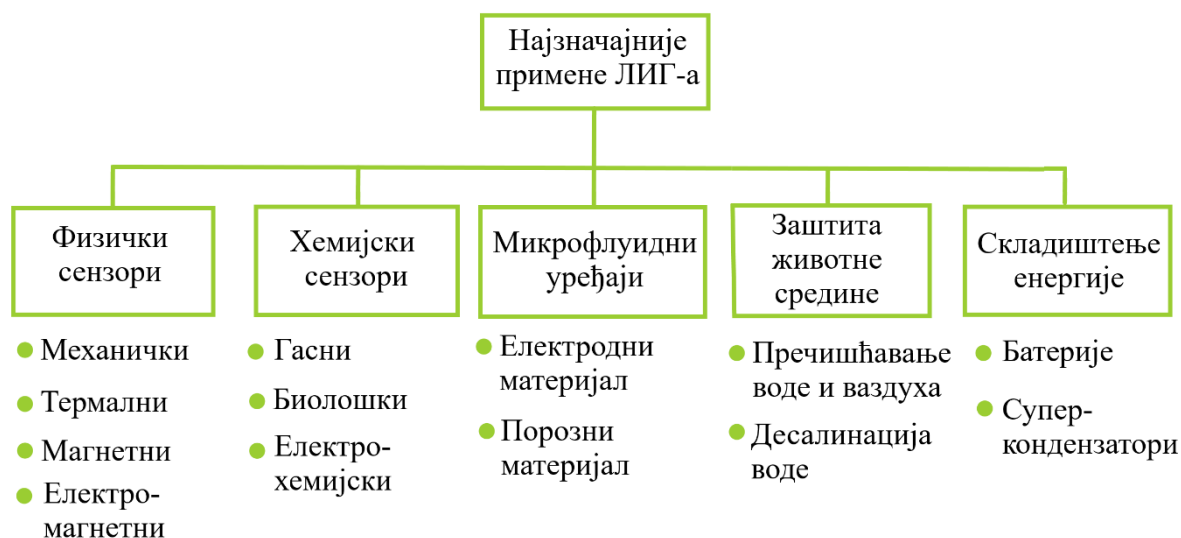
2.3.6 Поређење метода синтезе графена

Свака од приказаних метода одликује се одређеним предностима и недостацима. Једноставност и економичност методе микромеханичке ексфолијације надмашује све остале конкурентне методе за синтезу графена. Ипак, због екстремно ниске ефикасности процеса, ову методу није могуће користити у сврхе масовне производње. Ексфолијација из течне фазе, са друге стране омогућава производњу већих површина графена. Метода није захтевна и економски је исплатива, али постоји опасност од штетног утицаја по животну средину услед генерисања отпада у виду коришћених растварача. Такође, графен синтетисан на овај начин обично се одликује већим бројем дефеката. Епитаксијални раст графена на SiC омогућује производњу вискоквалитетног графена за потенцијалну примену у електроници. Међутим, неекономичност и комплексност ове методе ограничавају њену масовну производњу. Једноставније решење за синтезу графена пронађено је у виду хемијске депозиције из парне фазе. За разлику од претходно наведене, ова метода не захтева коришћење екстремно високих температура и исплатива је за коришћење. Графен који се синтетише је високог квалитета и може достићи велике димензије. Ипак, недостатак ове методе крије се у неопходности формирања графена на одговарајућим супстратима [60].

Поменути методама синтезе добијају се узорци графена различитих својстава. Одабир методе врши се у зависности од тога у којој грани науке и технологије је планирана примена графена. Као одговор на проблем неприменљивости постојећих метода синтезе графена у ширем спектру примена, група истраживача на челу са Џејмсом Туром (James Tour) понудила је решење у форми методе ласерске индукције графена.

2.4 Примена ЛИГ-а

Брза, једноставна и економична производња ЛИГ-а који поседује јединствена својства у свету дводимензионалних материјала отворила је могућности за његове бројне примене. Класификација примена ЛИГ-а дата је на Слици 11. У наставку рада дат је преглед најзначајнијих примена овог материјала.



Слика 11. Класификација примена ЛИГ-а.

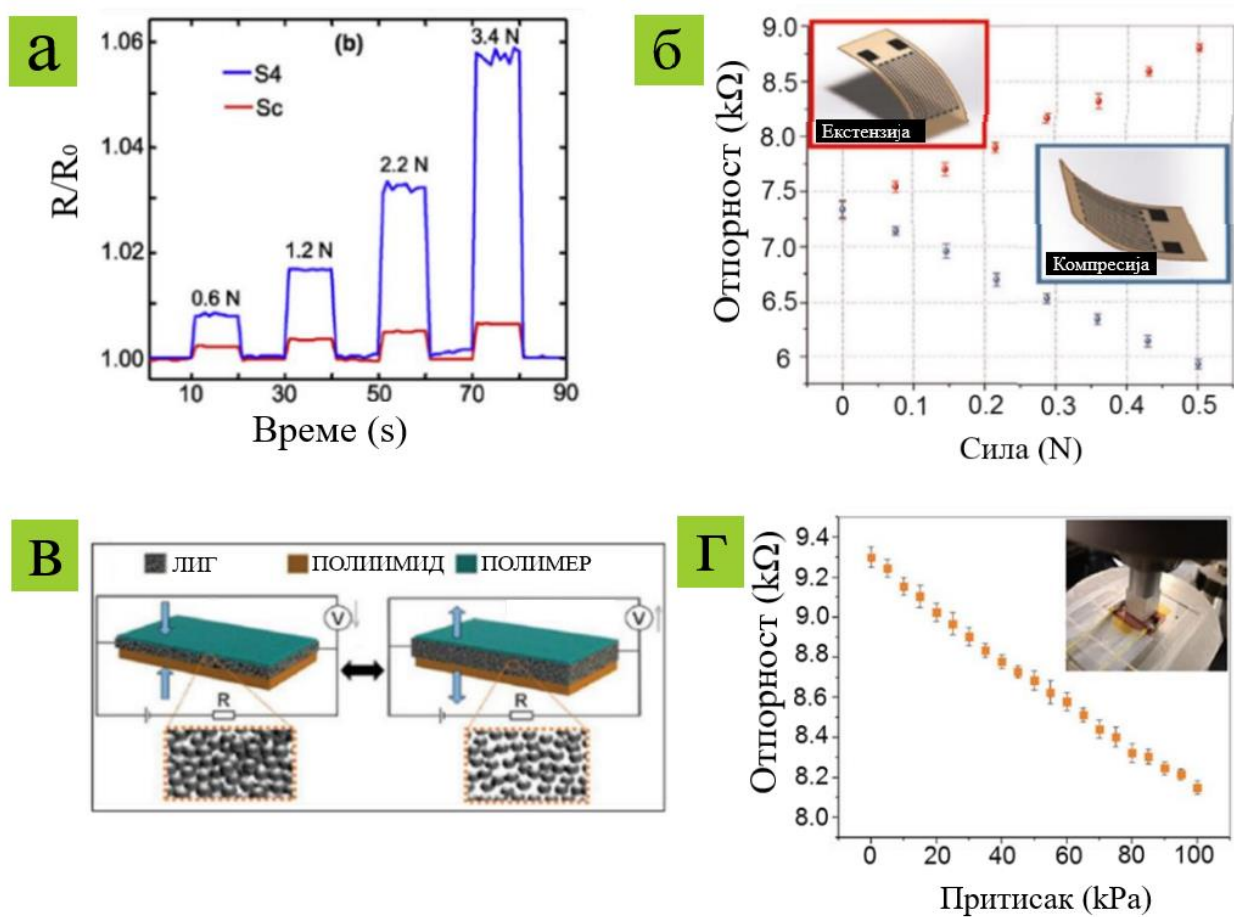
2.4.1 Физички сензори на бази ЛИГ-а

2.4.1.1 Механички сензори

Механички сензори детектују механичку деформацију система и конвертују је у електрични сигнал. До механичке деформације може доћи из различитих разлога, попут промене у притиску, протока гаса или течности или услед физиолошких промена на телу субјекта [148–150]. Различити фактори процеса израде утичу на перформансе креираног сензора. Међу њима су: геометрија сензора, радни параметри ласера и тип извора ласерског зрачења. Механички сензори на бази ЛИГ-а до сада су развијени за примене у складиштењу енергије, за праћење различитих физиолошких параметара код живих субјеката и за праћење различитих процеса у воденој средини. Механички сензори на бази ЛИГ-а класификују се на основу њихових механизма рада на: пиезорезистивне, капацитивне и трибоелектричне сензоре.

2.4.1.2 Пиезорезистивни сензори

Пиезорезистивност забележена код електрода на бази графена индукованог на флексибилним полиимидним филмовима искоришћена је за мерења различитих својстава, као што су мерење примењене силе истезања, закривљења и притиска [7]. Приликом деформације узорака ЛИГ-а долази до промене вредности електричне отпорности. На Слици 12(а) приказано је поређење перформанси сензора истезања на бази ЛИГ-а и комерцијалног сензора, при различитим степенима компресије. Промена отпорности у случају сензора на бази ЛИГ-а била је 11 пута већа у односу на комерцијални сензор, у случају примење силе од 3,4 N. Такође, показано је да приликом компресије узорка електрична отпорност линеарно опада, док при истезању расте (Слика 12(б)) [151]. Осим за мерење истезања, узорци ЛИГ-а искоришћени су и као сензори притиска. Забележен је пад електричне отпорности са примењеним притиском, који се може објаснити оформљавањем већег броја проводних домена унутар порозне графенске структуре (Слике 12(в) и 12(г)). Сензори притиска на бази ЛИГ-а се одликују изузетно високом резолуцијом са границом детекције од 10 Pa и веома великим динамичким опсегом од најмање 20 MPa. Електрична отпорност се враћа на своју иницијалну вредност након престанка примене притиска [152]. Пиезорезистивни сензори на бази ЛИГ-а до сада су успешно примењени за праћење брзина кретања животиња које живе у морском свету, мерење притиска на дубинама од 2 km у сланим водама, савијања на људском телу, праћење кретања субјеката и рада срца, као и у тактилним мерењима [13,82,151,152].



Слика 12. (а) Поређење промене електричне отпорности за сензор на бази ЛИГ-а и комерцијални сензор од других материјала при различитим компресијама. (б) Електрична отпорност у функцији примењене силе савијања. (в) Принцип рада за сензоре притиска на бази ЛИГ-а. (г) График зависности отпорности сензора на бази ЛИГ-а од примењеног притиска. Прилагођено из реф. [7] уз дозволу IEEE.

2.4.1.3 Капацитивни сензори

Капацитивни сензори конструишу се у форми интердигиталних електрода. Механизам њиховог рада базира се на зависности капацитивности сензора од његове геометрије (ширине, дужине и растојања између интердигиталних чешљева). Било каква деформација извршена над оваквом електродом довешће до промене у размаку између интердигиталних чешљева и самим тим укупне капацитивности и електричне отпорности ЛИГ-а. Показано је да импеданса сензора расте са смањивањем радијуса савијања. Таква промена се дешава због пораста растојања између чешљева електроде, што води до смањења капацитивности система. Ова врста сензора успешно је примењена за праћење физиолошких параметара и тактилна мерења [153].

2.4.1.4 Трибоелектрични сензори

Стенфорд (Stanford) и сарадници користили су узорке ЛИГ-а као трибоелектрични наногенератор како би конвертовали искоришћену механичку енергију у електричну енергију [154,155]. Осим ЛИГ-а, уређај чини диелектрични слој од полиимида и алуминијум. Када се полиимид на коме је индукован графен доведе у контакт са алуминијумом, долази до преноса наелектрисања на граници фаза. На тај начин, приликом примицања и одмицања полиимида

долази до генерисања наизменичне струје. Монтирањем ове врсте сензора у обућу, систем је коришћен за генерисање енергије током ходања [154].

2.4.1.5 Термални сензори

Одговор сензора на бази ЛИГ-а који је изложен термалној побуди први пут су испитали Бобингер (Bobinger) и сарадници [156]. Како би се промена отпорности која је настала услед промене температуре конвертовала у промену напона, примењена је ексцитациона струја од 0,59 mA. Електрична отпорност ЛИГ-а показала је линеарно опадање са повећањем температуре. Отпорност се смањила за приближно 10% при порасту температуре са 25 на 200°C.

На овом ефекту засноване су примене великог броја уређаја на бази ЛИГ-а. На пример, флексибилни грејачи базирани на Џуловом (Joule) ефекту привукли су велику пажњу истраживача. Грејачи на бази ЛИГ-а убрзо су пронашли своју примену у самостерилишућим филтерима [157,158], гасним сензорима [159,160], електротермалним актуаторима [160] и различитим врстама термоакустичних сензора [161,162].

2.4.1.6 Магнетни и електромагнетни сензори

Истраживања су показала да се ЛИГ може користити за детекцију и мерење магнетног поља преко магнеторезистивности и Холовог (Hall) ефекта. У случају магнеторезистивности долази до промене отпорности која настаје услед примене магнетног поља [163]. Сензори на бази Холовог ефекта пријављени су као део флексибилне мултифункционалне сензорне платформе [164]. Ли (Li) и сарадници користили су ЛИГ као материјал за апсорпцију сунчевих зрака. Апсорбована соларна енергија конвертована је у топлоту, која је искоришћена за испаравање морске воде и претварање у пијаћу воду [165]. ЛИГ је осим тога коришћен за апсорбовање микроталасне енергије и иницирање синтезе зеолитских имидазолатних мрежа [166].

2.4.2 Хемијски сензори

2.4.2.1 Електроде на бази немодификованог ЛИГ-а

Неколико истраживачких група демонстрирало је примену електрода на бази немодификованог ЛИГ-а, које су волтаметријским методама тестиране као хемијски сензори. ЛИГ произведен на полиимидном прекурзору коришћен је као ефикасан и флексибилан сензор хидразина. Дефекти у структури ЛИГ-а и његова високопорозна морфологија заслужни су за добру осетљивост при детектовању хидразина. Испитивани сензор такође је био осетљив за друге молекуле, међу којима су глукоза, формалдехид и аскорбинска киселина, али је осетљивост електроде у овом случају била знатно нижа у односу на хидразин [167].

Џанг (Zhang) и сарадници развили су сензор који се може користити за мерење концентрације транс-ресвератрола. Линеарни одговор сензора на промену концентрације овог једињења забележен је методом диференцијалне пулсне волтаметрије [168]. Хан (Han) и сарадници користили су исту врсту електроде за мерење концентрације сулфатних јона у води. Електроде су урањане у водене растворе различитих концентрација сулфатних јона (од 1 ppm до 10 000 ppm). Након извршених импеданских мерења, установљена је добра корелација између измереног сигнала и концентрације испитиваних јона [169].

Ву (Wu) и сарадници су демонстрирали рад електроде на бази ЛИГ-а као гасног сензора за детекцију амонијака. Електрична отпорност електроде је праћења током промене концентрације амонијака у комори. Како би се побољшале перформансе сензора, електрода је

загревана применом Џуловог ефекта како би дошло до десорпције амонијака са површине сензора и како би се он вратио у иницијално стање [170].

Јанг (Yang) и сарадници описали су нешто другачију примену ЛИГ-а и припремили су носиви сензор за праћење концентрације тирозина и уринске киселине у људском зноју. Микрофлуидни канали су направљени ласерском литографијом у полиетилен терефталатном слоју који је закачен за полиимидни филм, те је на тај начин било могуће истовремено праћење концентрације поменути два молекула [171].

2.4.2.2 Електроде на бази модификованог ЛИГ-а

Како би се остварила боља селективност електрода на бази ЛИГ-а, било је неопходно извршити његову функционализацију. Селективност се може побољшати хемијском модификацијом електроде, где површински елементи показују јак афинитет према аналиту. Због високе специфичне површине и присутних дефеката у својој структури, ЛИГ је погодан материјал за функционализацију. Најчешће коришћене процедуре подразумевају ковалентну функционализацију са биорецепторима, као што је случај са ензимима и антителима, који су познати по јакој и селективној интеракцији према одређеним молекулима. Мамлејев (Mamleyev) и сарадници дизајнирали су мали флексибилан сензор за детекцију урее, коришћењем ензима уреаза који је умрежен на површини сензора [172]. Ензим је катализовао разлагање урее на угљен-диоксид и амонијак, при чему је пораст рН вредности система повезан управо са формираним молекулима амонијака, а самим тим и са постајњем урее у раствору. Јагати (Yagati) и сарадници користили су електроде на бази ЛИГ-а за детекцију тромбина методом електрохемијске импедансне спектроскопије. Овом техником праћена је промена капацитивности која настаје услед интеракције тромбина са аптамером који је нанет на электроду [173].

Електродепозиција металних наночестица повећава како ефикасну површину материјала, тако и електричну проводљивост електроде и омогућава јаче интеракције између аналита и електроде. На пример, електродепозиција наночестица метала као што су бакар, злато, платина и паладијум користи се као уобичајени метод за побољшање електричних својстава електроде и побољшање перформанси сензора. Хуи (Hui) и сарадници предложили су уређај са комбинованим наночестицама злата и платине који је коришћен за детекцију допамина, без детектовања потенцијалних интерферената као што су уринска и аскорбиснска киселина [174]. Осим побољшане електричне проводљивости електроде, наночестице су коришћене као електрокатализатори редокс реакције током спровођења цикличне волтаметрије. Финални тест спроведен у људском урину, показао је да је могућа детекција допамина без утицаја било ког интерферента. Доси (Dosi) и сарадници користили су наночестице паладијума на електродама од ЛИГ-а за детекцију метана. Измерена јачина струје узрокована електрооксидацијом метана била је линеарно зависна од његове концентрације [175]. Џу (Zhu) и сарадници предложили су нешто другачији метод, који је укључивао резистивни сензор на бази ЛИГ-а и паладијума за праћење концентрације гасовитог водоника. Молекули водоника су се адсорбовали на наночестицама паладијума, мењајући електричну отпорност сензора. Сензор није давао одговор при увођењу интерферената (амонијак и азот-диоксид) у систем [176].

Електроде такође могу бити прекривене полимерима, који врше селективну интеракцију са жељеним аналитима. Сју (Xu) и сарадници су испитали проблем детекције допамина. У овом случају, сензор је припремљен модификацијом електроде на бази ЛИГ-а електродепозицијом поли(3,4-етиленидиокситиопена) [177]. Цикличном волтаметријом је установљена корелација између измерене вредности струје и концентрације допамина. Бедук (Beduk) и сарадници развили су сензор на бази ЛИГ-а са електрополимеризованим полипиролом за праћење бисфенола А [178]. Цикличном волтаметријом и диференцијалном пулсном волтаметријом

праћен је одговор сензора и утицај потенцијалних интерферената. Увођење полимера у састав електроде на бази ЛИГ-а омогућио је и успешну детекцију других молекула, међу којима су амоксицилин и аскорбинска киселина, хлорамфеникол и полианилин [179–181].

2.4.3 Микрофлуидни уређаји на бази ЛИГ-а

Захваљујући погодним својствима као што су флексибилност, порозност и хемијска стабилност, ЛИГ се у микрофлуидним уређајима може примењивати као електродни материјал или као материјал који садржи порозне канале. Микрофлуидни уређај генерално садржи канал за проток течности формиран нагризањем резолла, порозну структуру на дну канала која је формирана ласерским зрачењем и заштитни слој од полидиметилсилоксана на врху уређаја. Коришћење оваквог система омогућује транспорт органских раствора [182].

Директном индукцијом графена на полиимиду на једноставан начин добија се високо проводна, флексибилна и порозна структура графена. Каракурт (Karakurt) и сарадници користили су тако добијен ЛИГ као флексибилну электроду у микрофлуидним уређајима [183]. Припремили су микрофлуидну редокс батерију без мембране, која се може користити као извор енергије за носиву електронику. Уређај се састојао од микроканала за проток анодне и катодне течности и електроде од ЛИГ-а. Овај уређај достигао је густину снаге од $0,75 \text{ MW/cm}^2$ при густини струје од $1,75 \text{ mA/cm}^2$, што потврђује могућност његове примене као извора енергије у носивој електроници.

Узимајући у обзир високу проводљивост и хемијску стабилност ЛИГ-а, Кан (Khan) и сарадници су произвели магнетно-хидродинамичку пумпу коришћењем ЛИГ-а као радне електроде [184]. Минијатурна пумпа која покреће течност Лоренцовом силом како би вршила различите функције као што су транспорт, мешање и сепарација, пронашла је примене у биофлуидици [185,186]. Раствори коришћени у пумпи, међу којима су морска вода, урин и крв показали су се корозивним у случају многих материјала од којих се уобичајено производе електроде. Због тога су платина и злато коришћени као електроде у пумпама, али њихова примена није економична и тешко је произвести их у форми минијатурних структура [185].

2.4.4 Заштита животне средине

Захваљујући порозној морфологији, високој специфичној површини и погодним хемијским карактеристикама, ЛИГ има изузетан потенцијал за примену у заштити животне средине. Због јаке адсорпције органских молекула, испитана је примена ЛИГ-а као материјала за филтрацију ваздуха [187]. На бази ЛИГ-а такође је конструисан и самостерилишући уређај. Микропорозна структура у мембранама од ЛИГ-а искоришћена је за „хватање“ бактерија и контаминаната. Потом су загревањем применом Џуловог ефекта произведене локализоване температуре од 300°C како би се контаминанти разградили [188].

Због велике специфичне површине, ЛИГ је пронашао бројне примене и у пречишћавању воде. ЛИГ допиран сумпором показао је антибактериолошко дејство, али се може користити и као средство против биолошког обраштања [189]. У овом случају, дизајнирају се мембране на бази ЛИГ-а које врше микрофилтрацију. Са истим циљем Такур (Thakur) и сарадници припремали су композитне мембране на бази ЛИГ-а [190].

Десалинација воде је један од кључних начина за производњу пијеће воде, а десалинација која је индукована дејством соларне енергије представља одржив начин производње пијаће воде. У складу са тим, Ли (Li) и сарадници су припремили плутајуће мембране на бази ЛИГ-а, које су демонстрирале ефикасност конверзије соларне у термалну енергију од чак 90%, услед чега долази до испаравања воде [191]. Луо (Luo) и сарадници такође су тестирали могућност примене ЛИГ-а у испаравању воде у раствору натријум-хлорида високе концентрације (10

wt%). Постигнута ефикасност конверзије износила је 85,4%, а систем је био стабилан и отпоран на дејство соли и до 12 часова [192].

2.4.5 Уређаји за складиштење енергије

2.4.5.1 Суперкондензатори

Постоје две конфигурације суперкондензатора на бази ЛИГ-а. Захваљујући малим димензијама дебљине ЛИГ-а на полиимидном супстрату, конфигурација „сендвич“ која представља традиционалну конфигурацију суперкондензатора хронолошки је прва узета у разматрање. Између две електроде од ЛИГ-а налази се полиимид, који онемогућава електродама да ступе у контакт. Кондензатори се такође могу ређати у паралелним серијама, како би се повећала њихова капацитивност. Једноставност производње оваквог система отвара могућност ка комерцијализацији овакве врсте производа [193]. У поређењу са традиционалним суперкондензаторима, кондензатори на бази ЛИГ-а су флексибилнији. Густина снаге и капацитивност су редуковане, пре свега због тога што квантитативно поседују мање електродног материјала. Друга врста конфигурације суперкондензатора јесу дводимензионалне структуре, које се производе у форми интердигиталних електрода. Предности оваквог система огледају се у једноставности његове производње и високим густинама енергије, а уз то није потребно користити додатни материјал као сепаратор. Пенг (Peng) и сарадници детаљно су приказали процес производње микросуперкондензатора ове врсте, са одличним перформансама [194]. При густинама струје од $0,02 \text{ mA/cm}^2$ капацитивност уређаја достигала је вредности веће од 9 mF/cm^2 . Облик цикловолтамограма задржао је свој псеудо правоугаони облик чак и при већим брзинама [193].

2.4.5.2 Батерије

Литијумске батерије данас представљају батерије са најбољим перформансама на тржишту [195,196]. Уколико се узме у обзир разматрање својстава литијум-металних батерија, уочавају се одређени недостаци и ограничења у њиховој примени. Узроци се првенствено могу приписати расту дендрита, али и ниској кулоновој ефикасности, деградацији капацитивности и безбедносним недостацима [197]. Једном од потенцијалних стратегија за редуковање дендритног раста у литијумским батеријама сматра се дизајнирање струјног колектора са тродимензионалном конформацијом. Захваљујући порозној тродимензионалној структури ЛИГ-а, управо овај материјал се може применити као струјни колектор.

Мукхурџи (Mukherjee) и сарадници први су демонстрирали примену фоторедукованог графена као електроде у литијум-јонским батеријама. Фототермалном редукијом обезбеђена је јединствена порозна структура на микрометарској скали, која чини кинетику процеса који се у систему одвијају ефикаснијом. Овако припремљена електрода је робусна и показује добру поновљивост резултата [198].

Ли (Yi) и сарадници конструисали су тродимензионални композит ЛИГ-а на бакарној фолији, који су применили као стабилну литијум-металну аноду са кулоновом ефикасношћу од 99% [199]. Висок ниво порозности, добра електрохемијска стабилност и проводљивост струје основа су за сакупљање електрона у батеријама. Највећа предност ЛИГ-а у литијум-металним батеријама првенствено је базирана на великом броју дефеката унутар ЛИГ-а, који ефикасно редукују раст дендрита и самим тим продужују живот батерија [8]. У складу са тим предвиђа се да ће будућа истраживања бити усмерена ка побољшању електричне проводљивости материјала на бази ЛИГ-а и њиховим дефектима.

2.5 Обрада сигнала рада срца коришћењем HeartPy пакета алата

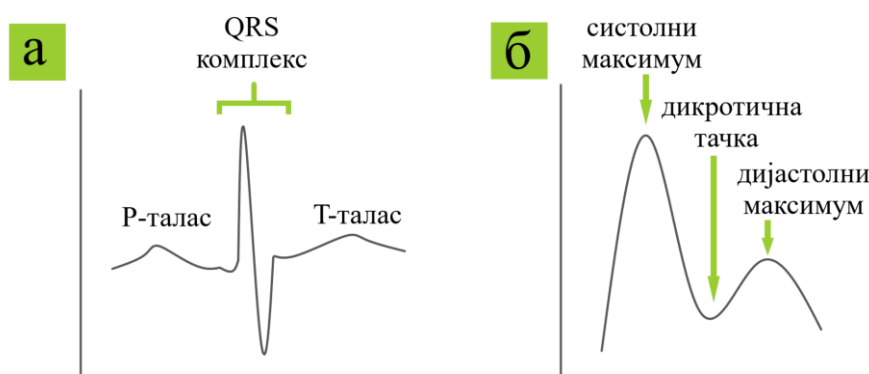
У одељку 2.4 поменута је примена сензора на бази ласерски индукованог графена за праћење рада срца испитиваног субјекта. Међутим, до сада у литератури није демонстрирана обрада снимљених сигнала. У овом раду обрада сигнала је извршена коришћењем HeartPy софтверског пакета алата који је иницијално развијен за анализу сигнала рада срца прикупљених фотоплетизмографом. У наставку текста дат је опис HeartPy пакета алата, снимљених сигнала и значајних параметара које је могуће добити овом врстом анализе.

2.5.1 Електрокардиографија и фотоплетизмографија

Развијена су два експериментална приступа за праћење рада срца испитиваног субјекта, која се међусобно разликују по физиолошким променама које детектују. Електрокардиографија (енгл. Electrocardiography, ECG) представља методу којом се детектују електричне активације срца током сваког кардијалног циклуса. Мерења се врше постављањем електрода на груди испитиваног субјекта у пределу срца. Карактеристични елемент сваког електрокардиограма је QRS комплекс (Слика 13(а)). У реалним условима приликом снимања сигнала може доћи до померања субјекта, при чему се у снимљеном спектру формира шум који је у истом опсегу фреквенција као и QRS комплекс. Шум је готово немогуће филтрирати без деформисања снимљеног QRS комплекса [200]. Главни недостаци ове методе леже управо у немогућности филтрације насталог шума током снимања спектра и у специфичним условима снимања, који подразумевају апсолутну статичност субјекта.

Фотоплетизмографија (енгл. Photoplethysmography, PPG) пружа једноставније решење за праћење рада срца. Мерни систем садржи сензор који користећи оптичку рефлектансу прати промене у запремини крвних судова у кожи, до којих долази услед протока крви кроз артерије и капиларе током сваког кардијалног циклуса. Мерења се обично изводе на врховима прстију или на ручном зглобу, преко сензора конструисаних у виду штипаљке или наруквице. PPG сигнал се састоји од три карактеристична елемента. То су систолни максимум, дикротична тачка и секундарни (дијастолни) максимум. Карактеристичан облик фотоплетизмограма дат је на Сlici 13(б). Метода је неинвазивна, једноставна за извођење и економична [201].

Упркос разликама у механизму детектовања пулсева, забележена је висока корелација између ове две методе, што чини PPG методу валидном алтернативом у применама које захтевају једноставнију експерименталну поставку, као и у применама код којих апсолутна статичност субјекта није гарантована [202].



Слика 13. Карактеристични елементи сигнала добијених праћењем рада срца. (а) ECG. (б) PPG.

2.5.2 HeartPy софтверски пакет алата

HeartPy је јавно доступан софтверски пакет алата, који је развијен за анализу PPG сигнала који садрже шум. Алгоритам је могуће покренути на рачунарима (коришћењем програмског језика Python), као и на носивим уређајима (у програмском језику C) или на Arduino таблама. HeartPy је дизајниран у циљу елиминисања шума у сигналу насталих услед померања испитиваног субјекта или услед тренутних губитака сигнала.

Идентификација максимума у снимљеним сигнаlima врши се `process()` функцијом тако што се рачуна средњи померај у размаку од 0,75 s са обе стране сваке тачке сигнала. Затим се дефинишу регије од интереса (РОИ), као области између две тачке пресека код којих је амплитуда сигнала већа од средњег помераја. Функција `process()` користи два приступа за идентификовање максимума. У првом случају, највећа вредност у датом РОИ се узима за позицију максимума, док се у другом случају користи опција униваријантног сплајна (`univariate spline`) [14].

Коришћењем функције `heartpy module process()` могуће је израчунати тринаест различитих параметара, који се могу класификовати у две категорије: heart rate (HR) и heart rate variability (HRV). HR величине добијене су једноставним мерењем броја откуцаја срца по минути и интервала између два узастопна откуцаја срца. HRV величине описују на који начин сигнал варира у времену и могу се поделити на мерења у временском и фреквентном домену [203,204]. Дакле, по завршетку обраде сигнала добијају се вредности следећих параметара:

1. **HR** (heart rate) – број откуцаја срца по минути;
2. **BR** (breathing rate) – број удисаја по минути;
3. **IBI** (inter-beat interval) – временски интервал између узастопних откуцаја срца;
4. **SDNN** (the standard deviation of intervals between heartbeats) – стандардна девијација временских интервала између узастопних откуцаја срца;
5. **SDSD** (the standard deviation of successive differences between adjacent R–R intervals) – стандардна девијација разлика интервала између узастопних откуцаја срца;
6. **RMSSD** (the root mean square of successive differences between adjacent R–R intervals) – квадратна средина разлике интервала између узастопних откуцаја срца;
7. **PNN50/ PNN20** (the proportion of differences greater than 50/20 ms) – удео узастопних интервала који се разликују за више од 50/20 ms;
8. **MAD** (median absolute deviation of R–R intervals) – средња апсолутна девијација интервала између узастопних откуцаја срца;
9. **SD1, SD2, S, SD1/SD2** (Poincare plot analysis) – елементи Поенкареове анализе.

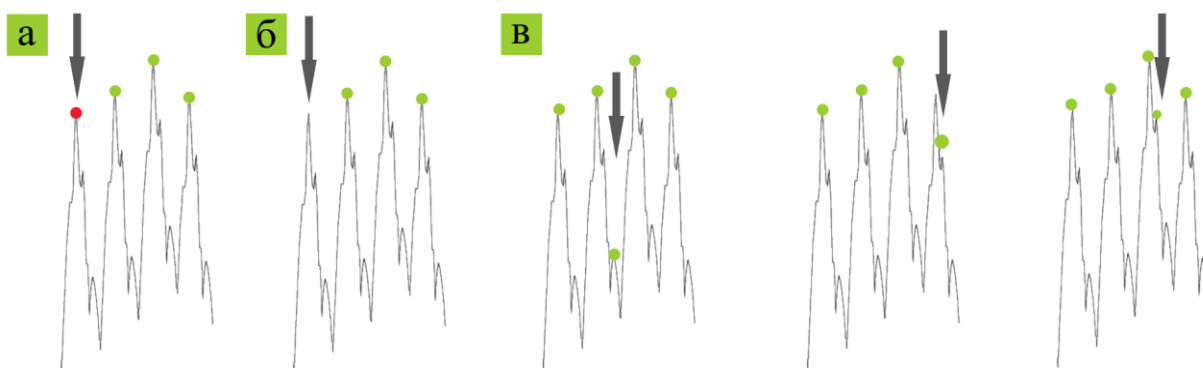
Параметри из HR групе величина означене су редним бројевима 1. и 3. Параметри означени бројевима 4-8 представљају HRV групу величина у временском домену. HRV параметри у фреквентном домену означени су бројем 9.

2.5.3 Типови грешака

Приликом обраде снимљеног сигнала могуће је уочити три врсте грешака:

1. Неправилно одбачени максимум - максимум је неосновано препознат као максимум ниске поузданости (Слика 14(а)),
2. Прескочени максимум - максимум није уврштен у анализу (Слика 14(б)) и
3. Неправилно прихваћен максимум - максимум је означен на месту где не постоји максимум (Слика 14(в)).

Алгоритам је креиран тако да минимализује неправилно прихватање максимума због тога што ова врста грешака у највећој мери утиче на обраду сигнала. Постављање максимума на позицију на којој се он реално не налази утицаће на HRV величине због тога што оне изражавају варијацију између позиција максимума. У том случају доћи ће до девијације у дужини суседних интервала. Са друге стране, HR величине (број откуцаја срца по минути и интервал између суседних откуцаја) су у великој мери отпорне на ову врсту грешака због тога што оне рачунају средњу вредност свих интервала између узастопних максимума на сваком сегменту.



Слика 14. Врсте грешака при обради сигнала у HeartPy пакету алата. (а) Неправилно одбачен максимум. (б) Нерегистрован максимум. (в) Неправилно прихваћени максимуми.

3 Циљ дисертације

Међу бројним врстама графена, класификованим по начину производње, ласерски индукован графен се истакао као материјал који се на брз и једноставан начин може произвести у произвољном облику и димензијама. Поред тога, ЛИГ се одликује добром електричном проводљивошћу, флексибилношћу и биокompatибилношћу. Управо због тога, у литератури је демонстриран рад великог броја сензора на бази ЛИГ-а у областима као што су здравствена нега, роботика, заштита животне средине и контрола квалитета. Материјал који се уобичајено користи као прекурсор за индукцију графена је полиимид. Овај синтетски, комерцијално доступан полимер показао се као добра основа за производњу графена за примену у носивим сензорима. Међутим, својство које овом прекурзору недостаје да би се могао без ограничења примењивати у носивим сензорима је биокompatибилност. Са друге стране, натријум-алгинат је природни полимер биокompatибилних својстава, са широком применом у медицини, на коме до сада није демонстрирана могућност индукције графена.

Циљ ове дисертације је реализација ласерске индукције графена на два полимерна материјала: полиимиду и натријум-алгинату, као и њихова физичкохемијска карактеризација и испитивање могућности примене у носивим сензорима. У складу са тим, истраживање обухвата:

- оптимизацију услова производње графена методом ласерске индукције,
- карактеризацију ласерски индукованог графена физичкохемијским методама: раманске спектроскопије, инфрацрвене спектроскопије са Фуријеовом трансформацијом, скенирајуће електронске микроскопије са енергијски дисперзивном спектрометријом X-зрака, рендгенске структурне анализе и трансмисионе електронске микроскопије,
- конструисање сензора на бази ласерски индукованог графена и њихову примену у носивим сензорима и
- анализу сигнала Python HeartPy пакетом алата.

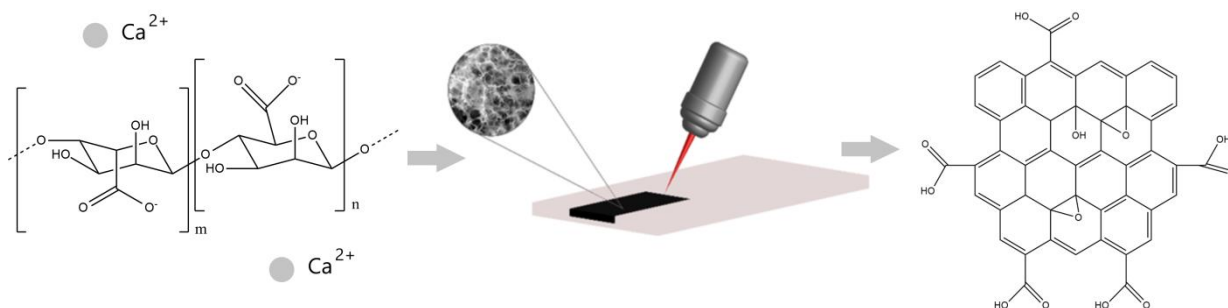
4 Експериментални део

4.1 Материјали

За синтезу алгинатног прекурсора коришћени су натријум-алгинат (Sigma Aldrich, 9005-38-3) и калцијум-хлорид дихидрат (Sigma Aldrich, C3306). Као полиимидни прекурсор коришћена је комерцијално доступна Kapton трака (DuPont, USA). За узорке који садрже заштитни слој од полидиметилсилоксана (ПДМС) коришћен је двокомпонентни сет (SYLGARD 184), који се састоји од компоненте са полимерном основом и агенсом за очвршћавање.

4.2 Синтеза алгинатног супстрата и ласерска индукција графена на умреженом алгинату

Најпре је припремљен 4% водени раствор натријум-алгината. Раствор је затим мешан 2 сата на температури од 40°C, до постизања хомогености. Након тога је извршено дегасирање у трајању од 2 сата, како би се отклонили мехурићи ваздуха. За умрежавање алгинатних ланаца коришћен је калцијум-хлорид. Припремљена су три сета узорака са различитим концентрацијама умреживача: 5%, 10% и 15%. Раствор калцијум-хлорида припремљен је растварањем одговарајућих количина калцијум-хлорида у дестилованој води. Како би се со у потпуности растворила, раствор је мешан 15 минута. Припремљени раствор натријум-алгината сипан је у Петријеву шољу и преливен воденим раствором калцијум-хлорида. Умрежавање полимерних ланаца је вршено у трајању од једног сата, након чега су узорци сушени на ваздуху један сат. Узорци су чувани у сувим Петријевим шољама. Припремљени узорци умреженог алгината коришћени су као прекурсори за производњу ласерски индукованог графена. Ласерска индукција графена вршена је коришћењем угљен-диоксидног DBK FL-350 ласера максималне снаге 60 W. Примењена снага ласера софтверски се задаје у процентима у односу на наведену максималну снагу. У складу са тим, примењене снаге ласера ће у наставку текста бити изражене у процентима. Приликом коришћења овог модела ласера могуће је мењати три радна параметра: снагу (P), брзину скенирања (v) и резолуцију скенирања ласера (R). У циљу проналажења оптималних параметара за производњу квалитетног ЛИГ-а, мењане су вредности поменутих параметара. Шематски приказ ласерске индукције графена на умреженом алгинату дат је на Слици 15. Испитани радни параметри ласера дати су у Табели 1. Оптичка фотографија узорака ЛИГ-а индукованих на алгинатном прекурзору дата је на Слици 18 (лево).



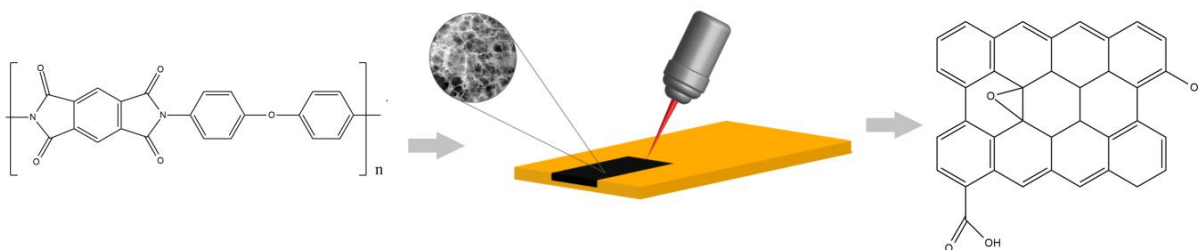
Слика 15. Шематски приказ ласерске индукције графена на умреженом алгинату.

Табела 1. Параметри ласера коришћени за производњу ЛИГ-а на умреженом алгинату.

| Редни број узорка | % CaCl ₂ | v (mm s ⁻¹) | R (DPI) | Редни број узорка | % CaCl ₂ | v (mm s ⁻¹) | R (DPI) |
|-------------------|---------------------|-------------------------|---------|-------------------|---------------------|-------------------------|---------|
| 1. | 5 | 350 | 1100 | 10. | 5 | 500 | 700 |
| 2. | 5 | 400 | 1100 | 11. | 5 | 500 | 900 |
| 3. | 5 | 450 | 1100 | 12. | 5 | 500 | 1300 |
| 4. | 10 | 300 | 1100 | 13. | 10 | 500 | 1000 |
| 5. | 10 | 600 | 1100 | 14. | 10 | 500 | 1200 |
| 6. | 10 | 900 | 1100 | 15. | 10 | 500 | 1400 |
| 7. | 15 | 100 | 1100 | 16. | 15 | 500 | 500 |
| 8. | 15 | 450 | 1100 | 17. | 15 | 500 | 800 |
| 9. | 15 | 600 | 1100 | 18. | 15 | 500 | 1100 |

4.3 Ласерска индукција графена на полиимиду

Ласерска индукција графена такође је извршена на полиимидном прекурзору. Полиимидне траке су пре коришћења очишћене етанолом, након чега су сушене на ваздуху 30 минута. Ради оптимизације производње ЛИГ-а, на овом супстрату је такође спроведена анализа утицаја радних параметара ласера. Шематски приказ ласерске индукције графена на полиимиду дат је на Слици 16. Испитани радни параметри ласера дати су у Табели 2. Оптичка фотографија узорка ЛИГ-а произведених на полиимидном прекурзору дата је на Слици 18 (десно).

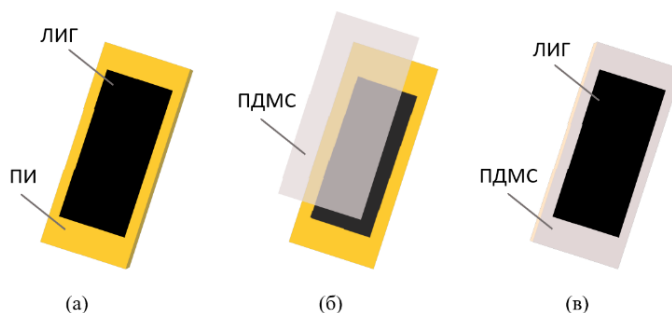


Слика 16. Шематски приказ ласерске индукције графена на полиимиду.

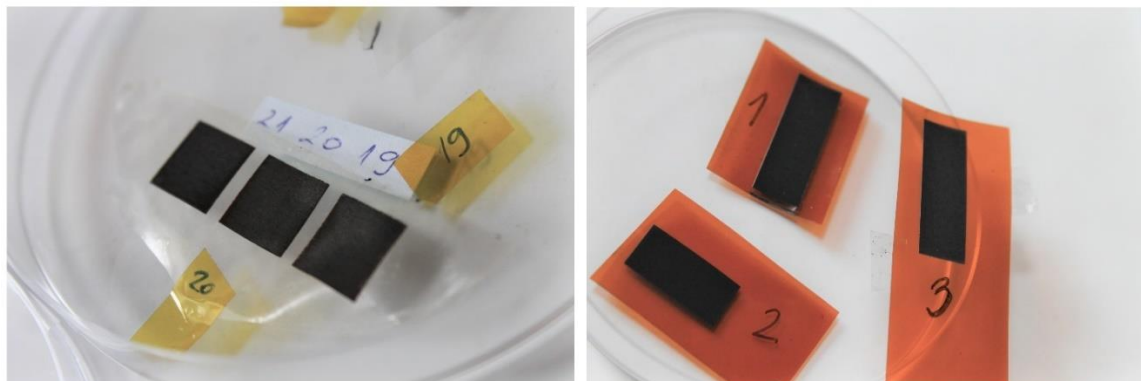
Табела 2. Параметри ласера коришћени за производњу ЛИГ-а на полиимиду.

| Редни број узорка | P (W) | v (mm s ⁻¹) | R (DPI) | Редни број узорка | P (W) | v (mm s ⁻¹) | R (DPI) |
|-------------------|-------|-------------------------|---------|-------------------|-------|-------------------------|---------|
| 1. | 12 | 400 | 600 | 9. | 12 | 400 | 500 |
| 2. | 12 | 600 | 600 | 10. | 12 | 400 | 700 |
| 3. | 12 | 800 | 600 | 11. | 12 | 400 | 900 |
| 4. | 12 | 900 | 500 | 12. | 12 | 600 | 900 |
| 5. | 12 | 900 | 800 | 13. | 12 | 800 | 900 |
| 6. | 12 | 900 | 1100 | 14. | 11,4 | 800 | 1100 |
| 7. | 12 | 300 | 800 | 15. | 10,8 | 800 | 1100 |
| 8. | 12 | 600 | 800 | 16. | 12 | 900 | 800 |

Како би се утврдила оптимална конфигурација сензора на бази ЛИГ-а, направљене су три врсте сензора. Прва врста подразумева филм ЛИГ-а на полиимидном супстрату. Друга врста је такође на полиимидном супстрату, али је spin coating техником додат заштитни слој од ПДМС-а преко ЛИГ-а, како би се активни слој сензора заштитио од спољашњих утицаја. Трећа врста сензора направљена је трансфером ЛИГ-а на ПДМС. Овај полимер је одабран како због своје флексибилности и добре адхезије са другим материјалима, тако и због биокомпатибилности [205]. Илустрација три конфигурације сензора дата је на Слици 17. Слој ПДМС-а припремљен је мешањем Sylgard двокомпонентне смеше у односу 10:1. Након мешања, ПДМС је нанет на површину графена spin coating техником, при брзини ротације 1000 rpm у трајању од 60 s. Дебљина слоја ПДМС-а при овој брзини ротације износила је 50 μm . Узорак је затим сушен један сат на температури од 60° C.



Слика 17. Шематски приказ три конфигурације сензора. (а) ЛИГ на полиимидној подлози. (б) ЛИГ на полиимидној подлози прекривен слојем ПДМС-а. (в) ЛИГ пренет на ПДМС.



Слика 18. Фотографије узорака графена индукованих на умреженом алгинату (лево) и полиимиду (десно).

4.4 Физичкохемијске методе карактеризације

Вибрациони спектри ЛИГ-а испитани су раманском спектроскопијом и инфрацрвеном спектроскопијом са Фуријеовом трансформацијом. За анализу састава и морфологије узорака ЛИГ-а коришћене су скенирајућа електронска микроскопија са енергијски дисперзивном спектроскопијом и трансмисиона електронска микроскопија. Кристална структура прекурсора и произведеног графена испитана је рендгенском структурном анализом. Електричним мерењима одређена је електрична отпорност произведених узорака ЛИГ-а, као и промена напона приликом савијања сензора на бази ЛИГ-а.

4.4.1 Раманска спектроскопија

Раманском спектроскопијом се анализирају вибрациони прелази молекула. Спектар настаје расејањем светлости из видљиве и ултраљубичасте области на молекулима узорка. До раманског расејања долази уколико одговарајућа вибрација мења поларизабилност молекула. Раманска спектроскопија представља брзу и недеструктивну методу, која се неизоставно употребљава у карактеризацији материјала на бази графена. Карактеристичне вибрационе траке које се јављају у спектрима графенских узорака су: D трака ($\sim 1350\text{ cm}^{-1}$), G трака ($\sim 1580\text{ cm}^{-1}$) и 2D трака ($\sim 2700\text{ cm}^{-1}$) [206]. Деконволуцијом добијених спектра могуће је добити информације које пружају детаљнији увид у хемијска својства узорака.

Рамански спектри узорака ЛИГ-а снимљени су коришћењем DXR раманског микроскопа (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA). Узорци су ексцитовани ласером таласне дужине 532 nm и снаге 10 mW. Пречник фокусираног снопа износио је 2,1 μm . Снимљена су по три спектра при експозицији од 10 s са 10 понављања на различитим позицијама за сваки узорак. Приказани спектри представљају средњу вредност измерених спектра. Снимљени спектри аутоматски су кориговани на флуоресценцију коришћењем OMNIC 9.2.41 софтвера. Снимање је вршено на собној температури.

4.4.2 Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом

Инфрацрвена спектроскопија је метода комплементарна раманској спектроскопији. Апсорпцијом инфрацрвеног зрачења од стране узорка формира се спектар који пружа информације о хемијском саставу испитиваног узорка. Фуријеовом трансформацијом се добијени сигнал са детектора (интерферограм) преводи у инфрацрвени спектар. Идентификација функционалних група врши се на основу вибрационих фреквенција које су карактеристичне за дате групе. Ова метода погодна је за испитивање кисеоничних функционалних група, које се често формирају током процеса ласерске индукције графена.

Узорци умреженог алгината и графена који је на њему индукован снимљени су у рефлексном моду коришћењем Nicolet™ iN10 инфрацрвеног микроскопа и FTIR спектрофотометра (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA). Снимање је вршено у средњој инфрацрвеној области ($400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) у рефлексном моду, уз хлађење течним азотом. Овај мод је погодан за снимање када је потребно избећи регистровање сигнала који потичу од супстрата услед продирања снопа у дубину узорка, као што је случај у трансмисионом моду. Резолуција је износила 8 cm^{-1} .

Узорци полиимидног прекурсора и графена који је на њему индукован снимљени су инфрацрвеном спектроскопијом са Фуријеовом трансформацијом у моду ометене тоталне рефлексије, коришћењем Nicolet™ 6700 спектрофотометра (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA). За снимање је коришћена дијаманстка призма. Резолуција подешена на уређају износила је 4, што означава „data spacing“ од $1,928\text{ cm}^{-1}$. Број сканова износио је 128. Пре снимања спектра сваког узорка извршена је атмосферска корекција на CO_2 .

4.4.3 Скенирајућа електронска микроскопија са енергијски дисперзивном спектроскопијом X-зрака

Морфологија површина узорака и њиховог елементног састава одређује се скенирајућом електронском микроскопијом са енергијски дисперзивном спектроскопијом X-зрака. Површина узорка скенира се снопом електрона високе енергије. Слику узорка (микрограф) формирају рефлектовани и секундарни електрони који са површине узорка долазе до детектора уређаја. У зависности од броја рефлектованих или секундарних електрона који су детектовани, сигнал на екрану ће бити светлији или тамнији. У узорку такође може доћи до

емисије рендгенских зрака насталих релаксацијом атома услед интеракције електронског снопа и испитиваног узорка. Измерене енергије емитованих X-зрака карактеристичне су за сваки хемијски елемент, на основу чега је могуће утврдити и елементни састав површине узорка.

Површинска морфологија припремљених узорка ЛИГ-а испитана је уз помоћ PhenomProX скенирајућег електронског микроскопа (Phenom, Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA). У случају ЛИГ-а индукованог на полиимиду, снимања су извршена при увећањима 1000 и 10 000 пута. Да би се стекао јаснији увид у морфологију узорка индукованих на алгинату, који раније није коришћен као прекурсор, снимања су извршена при увећањима 2000 и 20 000 пута. У циљу одређивања хемијских елемената који улазе у састав узорка ЛИГ-а коришћена је енергијски дисперзивна спектроскопија X-зрака.

4.4.4 Рендгенска структурна анализа

За идентификацију кристалних фаза и одређивање њихових структурних својстава користи се рендгенска структурна анализа. Метода се заснива на дифракцији упадних X-зрака приликом наилажења на структурне јединице кристала. За свако кристално једињење постоје карактеристичне вредности рефлексија под одређеним упадним угловима зрачења, на основу којих се може извршити њихова идентификација. Процес дифракције таласа на кристалима описује се Браговим (Bragg) законом:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (6)$$

где су:

n – ред дифракције, λ – таласна дужина узорка, d – међураванско растојање и θ – упадни угао зрачења.

Дифрактограми ЛИГ-а и супстрата снимљени су уз помоћ D8 Advance Есо дифрактометра са Cu K α извором таласне дужине 0,15406 nm (Bruker, Germany). Снимање је извршено у опсегу углова рефлексије од 5° до 100°, са кораком 0,05°.

4.4.5 Трансмисиона електронска микроскопија

Трансмисиона електронска микроскопија представља технику формирања слике узорка у високој резолуцији, која се ствара при проласку снопа електрона кроз танки слој узорка. Ова метода данас пружа могућност за хемијску и структурну анализу готово свих врста материјала на нанометарској скали.

FEI Talos F200X микроскоп коришћен је за добијање трансмисионих електронских микрографа ЛИГ-а при напону од 200 kV. Како би се узорци припремили за ТЕМ анализу, ЛИГ је одвојен од подлоге и у форми праха растворен у етанолу. Како би се обезбедило боље растварање, коришћена је ултразвучна када. Мала количина раствора нанета је на бакарну мрежицу превучену угљеником. Мрежица је затим остављена да се суши на ваздуху 24 h, након чега је извршена анализа. За одређивање растојања између равни кристала коришћен је imageJ софтвер. Како би се ТЕМ слика просторно калибрисала, командом Analyze/Set Scale је подешена дужина скале која се налази на слици. За рачунање растојања између равни атома коришћена је опција Process/FFT. Након тога, генерисан је профилни дијаграм атомских равни. Растојање које се налази на x-оси дијаграма дели се са мануелно читаним бројем максимума на дијаграму како би се израчунало растојање између атомских равни.

4.4.6 Мерење електричне отпорности узорака ЛИГ-а

Електричне отпорности измерене су методом четири тачке коришћењем Keithley 2450 SMU уређаја. Применом ове методе, испитивани узорак се доводи у контакт са мерним уређајем преко четири контакта. Два контакта се користе за пропуштање струје задате вредности, а преостала два за мерење разлике потенцијала у узорку, која се јавља као последица примењене струје. Електрична отпорност узорака мерена је при јачини струје 0,1 mA. Коришћени уређај аутоматски прерачунава измерени напон у електричну отпорност помоћу Омовог (Ohm) закона

$$U = I \cdot R, \quad (7)$$

где су:

U – измерени напон, I – примењена јачина струје и R – електрична отпорност.

4.5 Експериментална поставка сензора за праћење рада срца

Ласерском индукцијом произведене су структуре графена правоугаоног облика, димензија 3x1 cm, које представљају активну површину сензора. Графенски сензори постављени су на позицији медијалне кубиталне вене, на подлактици субјекта који се налази у стању мировања, као на Слици 19. Конекција проводних жица са површином материјала изведена је сребрном пастом. Овако конструисани сензори повезани су на Keithley 2450 SMU уређај за електрична мерења. Мерни уређај је повезан са рачунаром како би се у реалном времену могао пратити рад срца испитиваног субјекта. Шематски приказ експерименталне поставке за праћење рада срца приказан је на Слици 19. Мерења су извршена у режиму константне струје, чија је вредност подешена на 1 mA. Промена напона мерена је у временском периоду од неколико минута. Применом Омовог закона (једначина 7) измерене вредности су представљене преко електричне отпорности. Сва мерења вршена су паралелно и комерцијално доступним сензором, ради утврђивања тачности добијених резултата. Као референтни сензор коришћена је *Heart Rate Monitor* апликација инсталирана на мобилном телефону, која користи оптички метод мерења брзине откуцаја срца. Број циклуса дисања је одређен бројањем удисаја током експеримента.



Слика 19. Шематски приказ експерименталне поставке за праћење рада срца.

4.6 Експериментална поставка сензора за праћење дисања

Активну површину сензора за праћење дисања и у овом случају представља ЛИГ правоугаоног облика са димензијама 3x1 cm. Непосредно пре сваког мерења, извршен је трансфер ЛИГ-а са полиимидне подлоге на медицинску траку (Lohmann DuploMED 8411), да би се избегла потенцијална иритација коже субјекта. Како би се пронашао оптималан положај за постављање сензора, испитано је седам различитих позиција сензора (Слика 20). Конекција проводних жица са површином материјала изведена је проводном бакарном траком. Овако конструисани сензори повезани су на Keithley 2450 SMU. Овај уређај користи се за електрична мерења и повезан је са рачунаром како би се у реалном времену могло пратити дисање испитиваног субјекта. Шематски приказ експерименталне поставке за праћење дисања приказан је на Сlici 25. Промена напона мерена је у временском периоду од неколико минута. Коришћењем HeartPy пакета алата могуће је проценити број откуцаја срца по минути на основу података добијених о фреквенцији дисања субјекта. Како би се утврдила тачност процењене вредности, сва мерења вршена су паралелно Опух II оксиметром (Nonin Medical, Plymouth, MN, USA). Овај референтни сензор се током мерења налазио на кажипрсту испитиваног субјекта, ради читавања броја откуцаја срца по минути. Реалан број удисаја је одређен мануелно, бројањем дисајних циклуса током трајања сваког експеримента.



Слика 20. Шематски приказ експерименталне поставке за праћење дисања.

4.7 Анализа сигнала коришћењем HeartPy пакета алата

Сигнали рада срца и дисања анализирани су коришћењем Python HeartPy пакета алата. Главна функција у оквиру модула је `process()`, али је осим ње коришћена и функција `plotter()` како би се добио визуелни приказ сигнала, као и прихваћених и одбијених максимума. У случајевима у којима је била неопходна предобрада сигнала, коришћена је функција `heartpy.filtering.filter_signal()`.

На квалитет добијених сигнала у највећој мери утичу три фактора. Први је позиција сензора на телу субјекта. Уколико сензор не налаже у потпуности на вену, неће сваки откуцај срца бити регистрован. Слично важи и за сензоре који су коришћени за праћење дисања. Уколико сензор није постављен на одговарајућим позицијама абдомена субјекта, неће сваки дисајни циклус бити правилно забележен. Померање субјекта током мерења је фактор који неминовно доводи до повећања присуства шума у сигналу, а самим тим и до опадања квалитета сигнала. На крају, свака модификација површине сензора (трансфер графена са једног полимера на

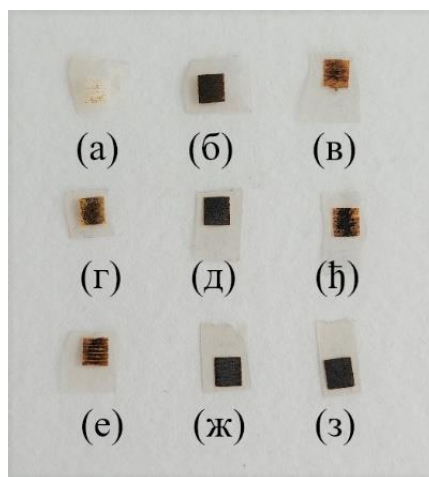
други или изливање заштитног полимера преко активне површине сензора) потенцијално може довести до оштећења на сензору, а самим тим и до лошијег квалитета сигнала.

Коришћењем поменутих функција NearПу пакета алата израчунате су вредности различитих параметара које пружају комплетне информације о раду срца и дисању испитиваног сујбекта. Параметри међу којима су брзина откуцаја срца (HR – heart rate) и брзина дисања (BR – breathing rate) претходно су описани у одељку 2.5.2.

5 Резултати и дискусија

5.1 Физичкохемијска карактеризација ласерски индукованог графена на умреженом алгинату

Физичкохемијским методама карактеризације испитани су узорци ЛИГ-а који су индуковани на алгинатним прекурсорима добијеним при различитим концентрацијама калцијум-хлорида: 5%, 10% и 15%. Испитан је утицај радних параметара ласера (снаге, брзине скенирања и резолуције скенирања ласера) на квалитет формираног ЛИГ-а. Приликом индукције графена снага ласера је подешена на 14% вредности максималне снаге (8,4 W од максималних 60 W). Ниже вредности од наведене нису омогућавале успешну индукцију графена, док је примена виших вредности узроковала деградацију супстрата. Утицај примењене снаге ласера на резултат ласерске индукције графена приказан је на Слици 21 (а-в). Утицај примењене брзине скенирања ласера на квалитет индукованог графена испитан је у опсегу од 100 до 900 mm s⁻¹. Пример узорка произведеног при коришћењу најниже испитане брзине приказан је на Слици 21(г), док Слика 21(ђ) представља пример графена индукованог при великој брзини скенирања (900 mm s⁻¹). Са оптичких фотографија може се уочити да у овим случајевима добијени графен није хомоген. Са друге стране, при умереним брзинама скенирања (око 300 mm s⁻¹) постиже се формирање графена хомогене површине, као на Слици 21(д). Утицај резолуције ласера испитан је у области од 500 до 1400 DPI. Применом ниске резолуције ласера (500 DPI) добија се графен дисконтинуалне и нехомогене површине, као на Слици 21(е). Примена умерених и високих вредности резолуције (800-1400 DPI) резултира добијањем континуалних, хомогених филмова.



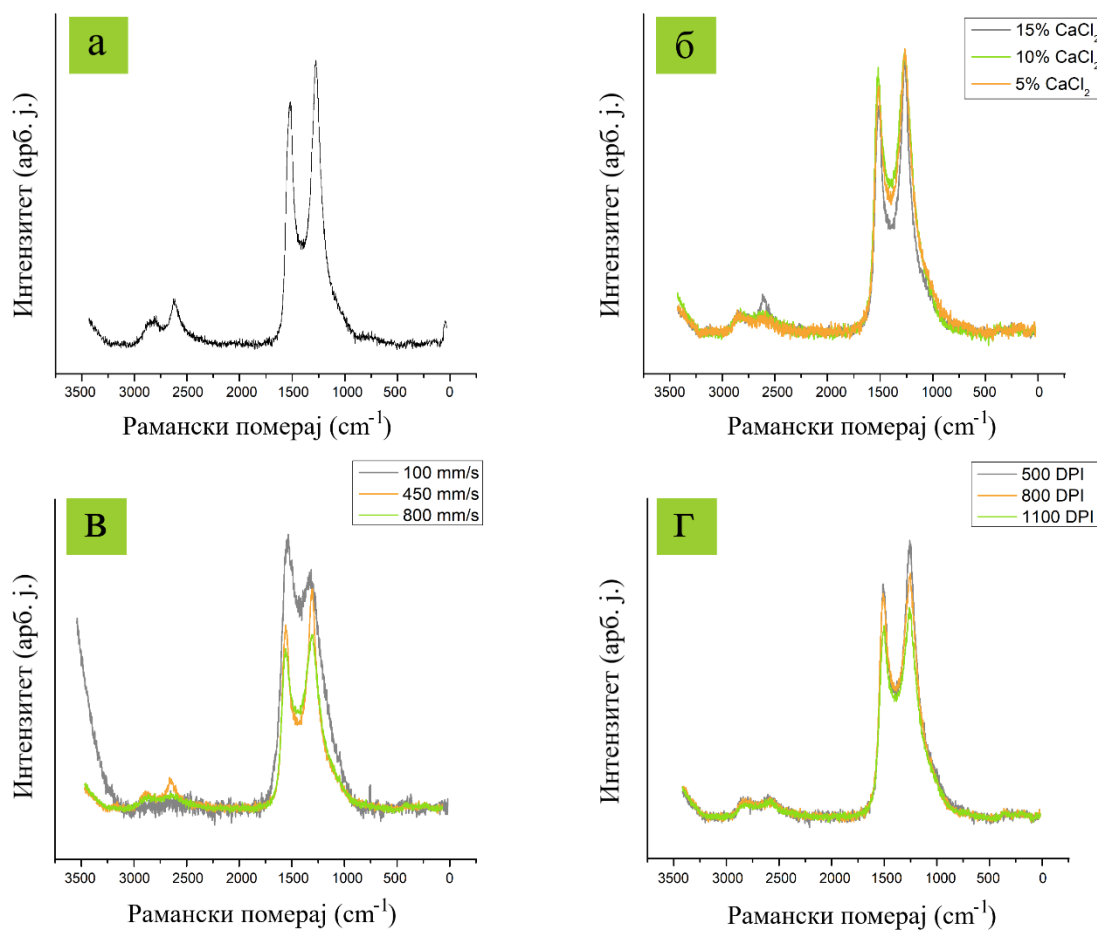
Слика 21. Фотографије узорка ЛИГ-а на алгинату умреженом са 15% CaCl₂, добијених при различитим параметрима ласера. (а) P=8,3 W, v=400 mm s⁻¹, R=800 DPI. (б) P=8,4 W, v=400 mm s⁻¹, R=800 DPI. (в) P=8,5 W, v=400 mm s⁻¹, R=800 DPI. (г) P=8,4 W, v=100 mm s⁻¹, R=800 DPI. (д) P=8,4 W, v=450 mm s⁻¹, R=800 DPI. (ђ) P=8,4 W, v=750 mm s⁻¹, R=800 DPI. (е) P=8,4 W, v=400 mm s⁻¹, R=500 DPI. (ж) P=8,4 W, v=400 mm s⁻¹, R=800 DPI. (з) P=8,4 W, v=400 mm s⁻¹, R=1100 DPI.

5.1.1 Раманска спектроскопија

На примеру раманског спектра графена индукованог на умреженом алгинату (Слика 22(а)) јасно су изражене траке које су карактеристичне за графен. Изражене D и G траке јављају се на 1335 cm⁻¹ и 1593 cm⁻¹, редом. Присуство D максимума високог интензитета индикује постојање дефеката у структури ЛИГ-а, док G максимум указује на присуство sp²

хибридизованих атома угљеника. На вредности таласног броја 2700 cm^{-1} присутна је 2D трака [207,208].

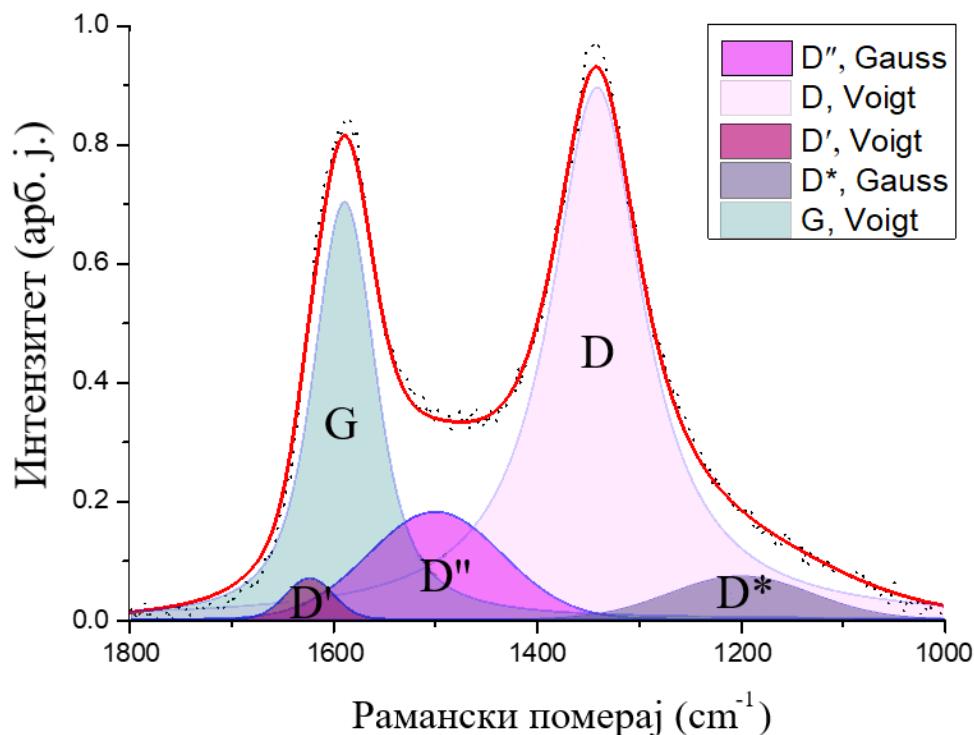
Рамански спектри узорка ЛИГ-а добијених на алгинатним прекурсорима који садрже различите концентрације CaCl_2 приказани су на Слици 22(б). Без обзира на проценат заступљености овог умреживача у структури полимерног прекурсора, рамански спектри ЛИГ-а садрже све карактеристичне максимуме. На Сликама 22(в) и 22(г) приказан је утицај промене радних параметара ласера на облик раманских спектра ЛИГ-а. Утицај брзине скенирања ласера испитан је применом следећих вредности: 100 , 450 и 800 mm s^{-1} . Брзине скенирања ниже од 100 mm s^{-1} изазивале су аблацију узорка, док при брзинама скенирања које су веће од 800 mm s^{-1} није долазило до индукције графена. На основу Сlike 22(в) закључује се да примена најниже испитане вредности брзине скенирања ласера води до повећања интензитета G максимума, као и до промене односа интензитета D и G максимума (I_D/I_G). Овакве промене су очекиване, с обзиром на то да ласерски снап локално дуже озрачује узорак при нижим брзинама скенирања, што омогућава ефикаснију конверзију прекурсора у ЛИГ. При вредностима брзине скенирања које су ниже од ове критичне вредности долази до деградације супстрата услед интензивног локалног загревања. Како би се испитао утицај трећег радног параметра ласера, одабране су следеће вредности резолуције скенирања: 500 , 800 и 1100 DPI . На основу спектра приказаних на Слици 22(г) може се закључити да примењена вредност резолуције ласера не утиче значајно на промену односа интензитета D и G трака, а самим тим ни на квалитет индукованог графена.



Слика 22. (а) Рамански спектар ЛИГ-а добијеног применом параметара $P=14\%$, $v=300\text{ mm s}^{-1}$ и $R=1100\text{ DPI}$, на алгинату умреженим са $15\%\text{ CaCl}_2$. (б) ЛИГ на алгинату умреженим са 5% , 10% и $15\%\text{ CaCl}_2$, добијен применом параметара $P=14\%$, $v=450\text{ mm s}^{-1}$ и $R=1100\text{ DPI}$. (в) ЛИГ

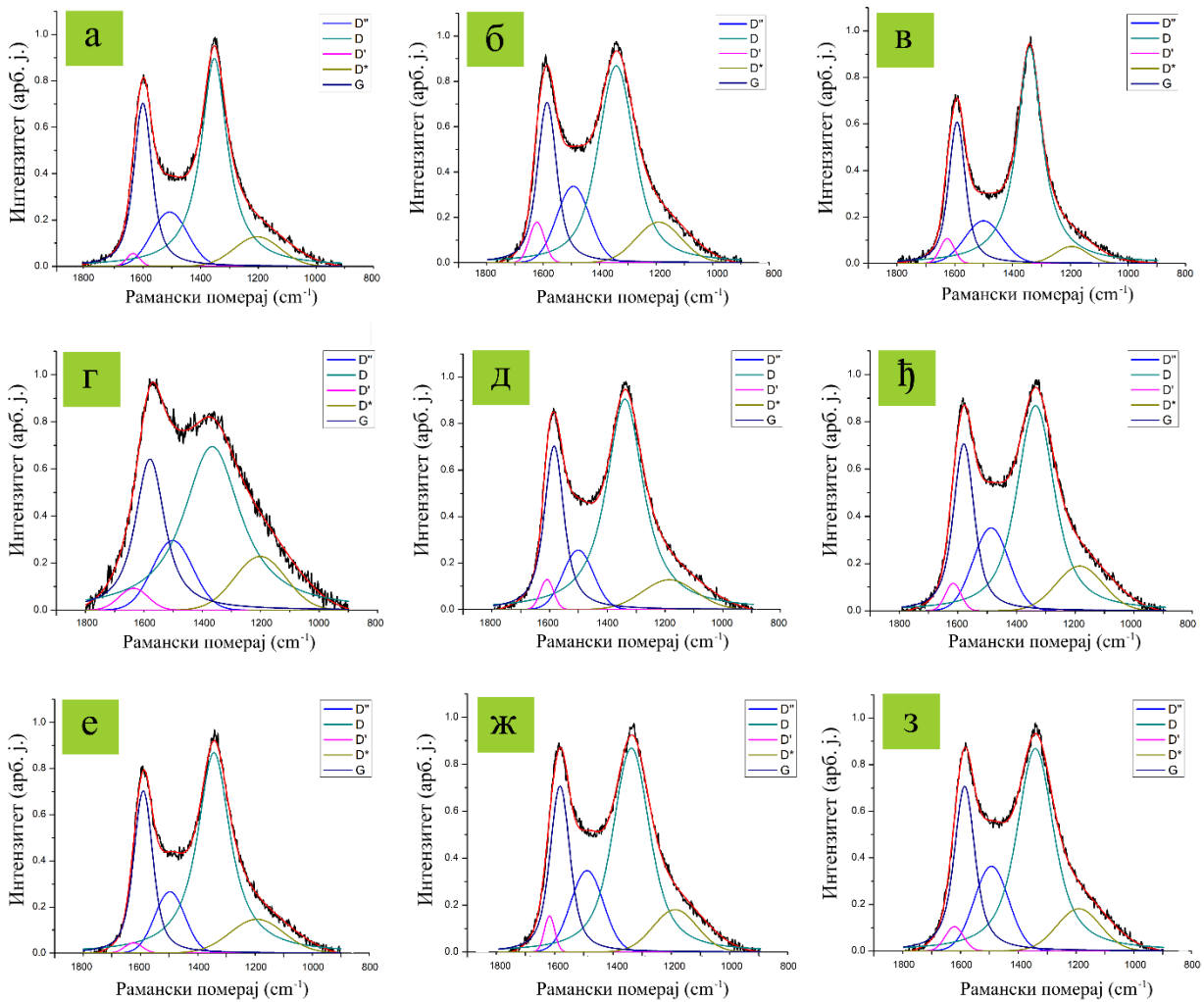
на алгинату умреженим са 15% CaCl₂, добијен применом параметара P=14% и R=1100 DPI, при различитим брзинама скенирања. (г) ЛИГ на алгинату умреженим са 15% CaCl₂, добијен применом параметара P=14% и v=500 mm s⁻¹, при различитим резолуцијама ласера.

Пример деконволуције раманског спектра ЛИГ-а који је приказан на Слици 22(а) дат је на Слици 23. Спектри ЛИГ-а фитовани су коришћењем пет функција: три псеудо-Воитове (Voigt) и две Гаусове (Gauss) функције [209].



Слика 23. Пример деконволуције раманског спектра ЛИГ-а са Сlike 22(а).

Деконволуција раманских спектра који су приказани на Сликама 22 (б-г) представљена је на Слици 24. У Табели 3 дати су параметри добијени на основу фитовања ових функција. Одређене су вредности таласних бројева на којима се налазе максимуми G, D, D*, D'' и D' функција, као и њихови интензитети, који се представљају у виду површина испод одговарајућих функција на графику. Израчунате вредности површина приказане су процентуално у односу на укупну вредност. Параметри који су добијени деконволуцијом раманских спектра искоришћени су за детаљнију квантитативну анализу квалитета произведених узорака ЛИГ-а.



Слика 24. Деконволуција раманских спектра приказаних на Слици 22. ЛИГ на умреженом алгинату добијен применом параметара ласера $P=14\%$, $v=450 \text{ mm s}^{-1}$ и $R=1100 \text{ DPI}$, са (а) 5% CaCl_2 , (б) 10% CaCl_2 и (в) 15% CaCl_2 . ЛИГ на алгинату умреженим са 15% CaCl_2 , добијен коришћењем параметара ласера $P=14\%$ и $R=1100 \text{ DPI}$, при брзини скенирања: (г) 100 mm s^{-1} , (д) 300 mm s^{-1} и (е) 800 mm s^{-1} . ЛИГ на алгинату умреженим са 15% CaCl_2 , добијен коришћењем параметара ласера $P=14\%$ и $v=500 \text{ mm s}^{-1}$, при резолуцији: (ж) 500 DPI, (з) 800 DPI и (и) 1100 DPI.

Табела 3. Подаци добијени на основу деконволуције раманских спектра приказаних на Слици 24. ЛИГ на умреженом алгинату добијен је применом параметара ласера $P=14\%$, $v=450 \text{ mm s}^{-1}$ и $R=1100 \text{ DPI}$, са (а) 5% CaCl_2 , (б) 10% CaCl_2 и (в) 15% CaCl_2 . ЛИГ на алгинату умреженим са 15% CaCl_2 , добијен коришћењем параметара ласера $P=14\%$ и $R=1100 \text{ DPI}$, при брзини скенирања: (г) 100 mm s^{-1} , (д) 450 mm s^{-1} и (ђ) 800 mm s^{-1} . ЛИГ на алгинату умреженим са 15% CaCl_2 , добијен коришћењем параметара ласера $P=14\%$ и $v=500 \text{ mm s}^{-1}$, при резолуцији: (е) 500 DPI, (ж) 800 DPI и (з) 1100 DPI.

| | D* | | D | | D'' | | G | | D' | |
|----------|---------------------------------------|-----------------|---------------------------------------|-----------------|---------------------------------------|-----------------|---------------------------------------|-----------------|---------------------------------------|-----------------|
| | $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) | Површина (%) | $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) | Површина (%) | $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) | Површина (%) | $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) | Површина (%) | $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) | Површина (%) |
| а | 1201 | 11,7 | 1342 | 51,3 | 1497 | 12,0 | 1590 | 24,1 | 1624 | 0,8 |
| б | 1193 | 13,7 | 1343 | 48,7 | 1495 | 13,5 | 1558 | 21,0 | 1624 | 3,2 |
| в | 1197 | 5,6 | 1342 | 59,1 | 1502 | 11,5 | 1592 | 22,0 | 1628 | 1,8 |
| г | 1202 | 14,1 | 1367 | 49,3 | 1502 | 10,2 | 1580 | 22,5 | 1635 | 3,9 |
| д | 1191 | 11,2 | 1344 | 56,2 | 1506 | 9,2 | 1590 | 21,8 | 1614 | 1,4 |
| ђ | 1193 | 14,2 | 1343 | 48,0 | 1495 | 14,2 | 1588 | 21,6 | 1624 | 1,9 |
| е | 1193 | 14,2 | 1343 | 53,3 | 1497 | 10,3 | 1590 | 21,4 | 1624 | 0,7 |
| ж | 1193 | 13,1 | 1343 | 48,8 | 1495 | 13,4 | 1588 | 20,8 | 1624 | 3,8 |
| з | 1193 | 12,8 | 1343 | 48,6 | 1495 | 14,4 | 1588 | 22,1 | 1624 | 2,0 |

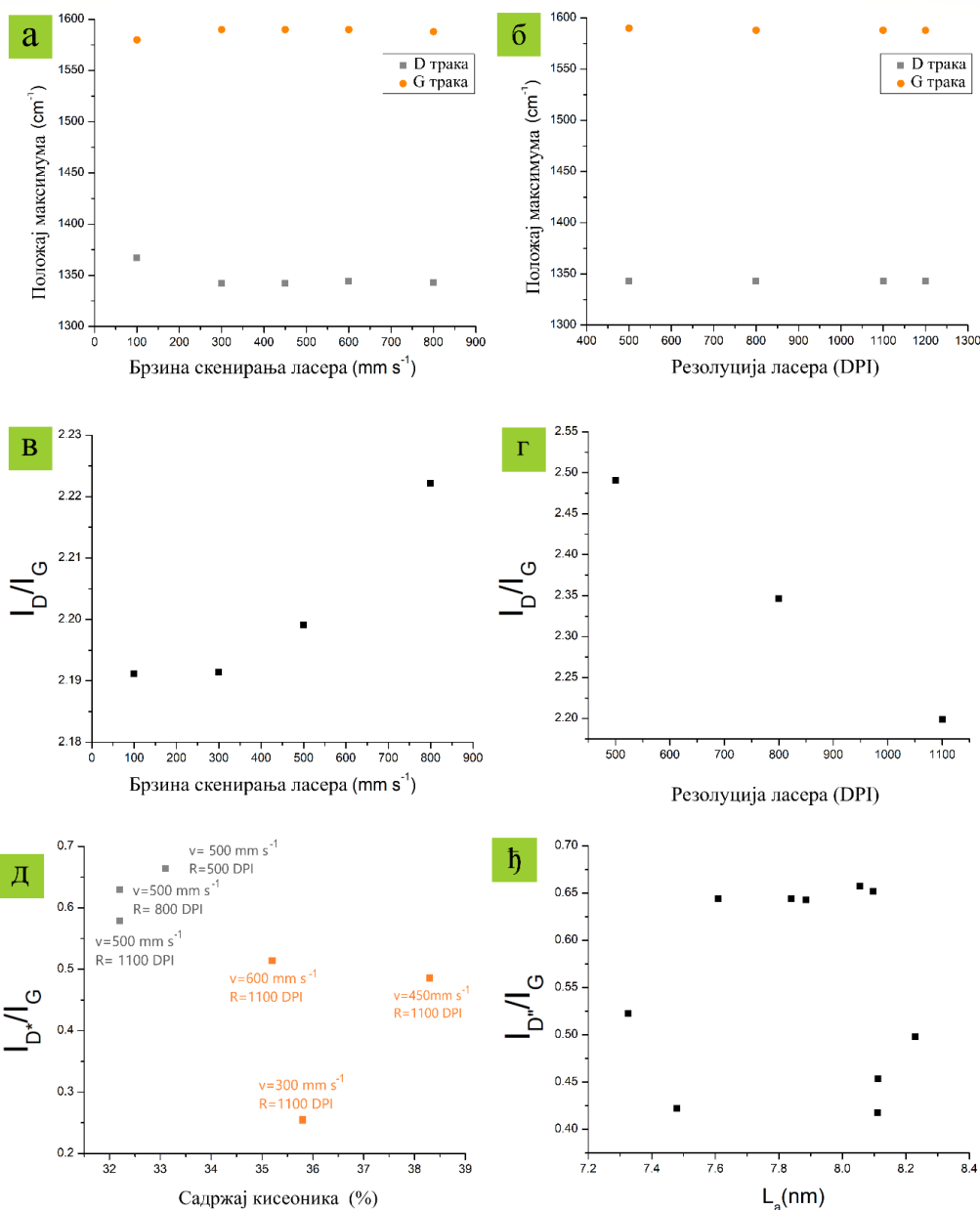
Графици зависности положаја максимума D и G трака од брзине скенирања и резолуције ласера илустровани су на Сликама 25(а) и 25(б), редом. Са порастом примењене брзине скенирања, положај G траке показује веома благи померај ка вишим вредностима, док веће вредности резолуције скенирања воде до веома благог померања ка нижим вредностима таласних бројева. Познато је да таласни број G траке у раманском спектру графена зависи од броја слојева графена. Са смањењем броја слојева, G трака се помера ка вишим вредностима таласних бројева [210]. На основу тога може се закључити да при повећању брзине скенирања ласера долази до формирања филмова ЛИГ-а са нешто мањим бројем слојева графена у зидовима ЛИГ-а. Насупрот томе, веће вредности резолуције ласера воде ка формирању ЛИГ-а са већим бројем слојева. У литератури се однос интензитета I_D/I_G користи за процену вредности величине кристалита ЛИГ-а [211]. Однос интензитета D и G максимума у зависности од брзине скенирања и резолуције ласера, приказан је на Сликама 25(в) и 25(г), редом. I_D/I_G однос достиже максимум при великим брзинама скенирања и малим резолуцијама ласера, при чему се највећа димензија кристалита постиже при брзини од 100 mm s^{-1} и резолуцији ласера која је једнака 1100 DPI. Осим тога, у литератури је показано да се D* трака може довести у везу са неуређеном структуром графита која се појављује у формираној чађи услед присуства sp^3 хибридованих веза [212]. У складу са тим, испитиван је утицај примењених параметара ласера на интензитет ове траке. На Слици 25(д) приказан је график зависности интензитета D* траке, нормализованог на интензитет G траке, као функција процента заступљености кисеоника у узорку који је добијен EDS методом. Закључује се да узорци произведени при нижим вредностима брзине и вишим вредностима резолуције показују смањен интензитет D* траке. На основу интерпретације Волебрет (Vollebregt) и сарадника, присуство D'' траке је у вези са аморфном фазом, с обзиром на то да њен интензитет опада са порастом кристаличности [213]. Нормализована вредност интензитета D'' траке на интензитет G траке повезана је са вредношћу I_a , као индикатором кристаличности. $I_{D''}/I_G$ однос опада са порастом кристаличности у случају нижих брзина скенирања, из опсега $100\text{-}450 \text{ mm s}^{-1}$. Димензије кристалита израчунате су коришћењем једначине

$$L_a(\text{nm}) = (2,4 \cdot 10^{10}) \cdot \lambda^4 \cdot \left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{-1}, \quad (8)$$

где су:

L_a – димензија кристалита, λ – таласна дужина ласера и $\frac{I_D}{I_G}$ – однос интензитета D и G максимума са раманских спектра [211].

Најнижа кристалинност се примећује у случају ниске брзине скенирања (500 mm s^{-1}) и ниске резолуције (500 DPI). На основу спроведене анализе раманских спектра, закључује се да вредност брзине скенирања ласера од 300 mm s^{-1} и резолуције од 1100 DPI представљају оптималне параметре ласера за производњу ЛИГ-а на умреженом алгинату.



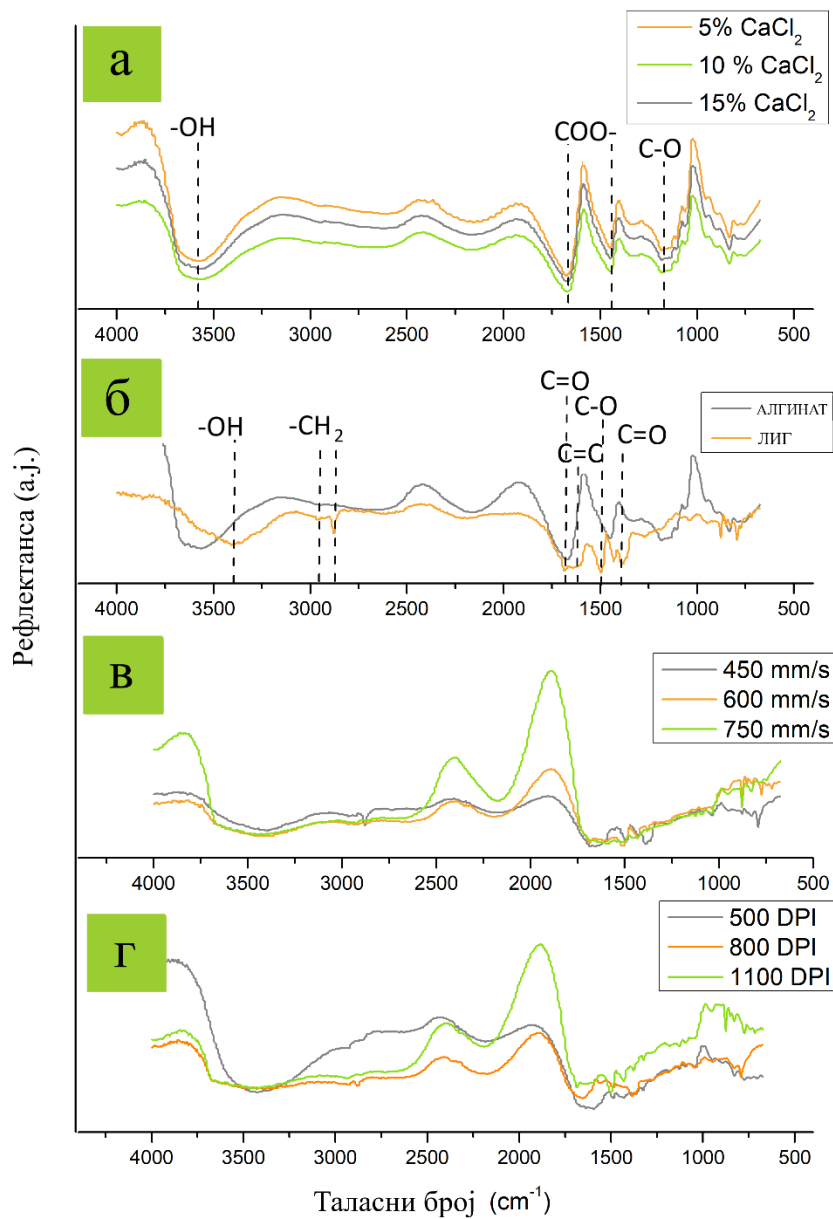
Слика 25. (а) График зависности положаја максимума D и G траке од брзине скенирања ласера. (б) График зависности положаја максимума D и G траке од резолуције ласера. (в) График зависности односа интензитета I_D/I_G од брзине скенирања ласера. (г) График зависности односа интензитета I_D/I_G од резолуције ласера. (д) График зависности односа интензитета I_{D^*}/I_G од садржаја кисеоника у узорку ЛИГ-а. (ђ) График зависности односа интензитета I_{D^*}/I_G од L_a .

5.1.2 Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом

Инфрацрвеном спектроскопијом са Фуријеовом трансформацијом (енгл. Fourier-Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) снимљени су спектри умреженог алгината са различитим процентом заступљености CaCl_2 и приказани су на Слици 26(а). На таласним бројевима 1670 cm^{-1} и 1440 cm^{-1} јављају се карактеристични максимуми алгината, који потичу од асиметричних и симетричних вибрација COO^- група, редом [214–216]. Широки максимум на $\sim 3560\text{ cm}^{-1}$ одговара истежућој вибрацији $-\text{OH}$ групе [217,218]. Присуство траке на 1180 cm^{-1} може потицати од издуживања $\text{C}-\text{O}$ везе [219]. Наведене вибрације су видљиве без обзира на количину заступљености CaCl_2 у алгинату. Пример вибрационог спектра ЛИГ-а који је снимљен истом методом приказан је на Слици 26(б). Истежућа вибрација $-\text{OH}$ групе уочава се као широки максимум на 3400 cm^{-1} . Симетричне и асиметричне истежуће CH_2 вибрације јављају се на 2950 cm^{-1} и 2873 cm^{-1} , редом. Осим тога, уочава се вибрација $\text{C}=\text{O}$ групе на 1385 cm^{-1} и 1700 cm^{-1} , присуство $\text{C}=\text{C}$ групе на 1640 cm^{-1} и $\text{C}-\text{O}$ вибрација на 1491 cm^{-1} [220–223]. У поређењу са вибрационим спектром умреженог алгината, истежућа $-\text{OH}$ вибрација ЛИГ-а померена је ка нижим вредностима таласних бројева. Ова појава индицира постојање интеракције у виду водоничних веза између графена у оксидном облику и "неконвертованих" молекула алгинатног прекурсора [224].

FTIR спектри ЛИГ-а добијени применом различитих брзина скенирања ласера приказани су на Слици 26(в). Може се приметити да интензитет CH_2 истежуће вибрације опада са порастом брзине скенирања ласера. Ова појава се уобичајено дешава када се молекули алгината умрежавају јонима калцијума, формирајући такозване "egg-box" структуре које ограничавају могућност истезања $\text{C}-\text{H}$ веза, због чега долази до слабљења интензитета траке на 2900 cm^{-1} [225–227]. Присуство ове траке је изражено у случајевима када су адекватно одабрани параметри ласера, као у случају брзине скенирања 450 mm s^{-1} и резолуције ласера 1100 DPI. Појава ове траке указује на успешну конверзију умреженог алгината у ЛИГ. При већим брзинама скенирања, ласерски сноп се креће сувише брзо да би се конверзија у ЛИГ у потпуности извршила. При нижим вредностима брзине скенирања, узорак се деградира услед интензивног локалног загревања. У области од 2700 до 1700 cm^{-1} , уочава се опадање интензитета трака које потичу од умреженог алгината. На крају, у области од 1700 до 600 cm^{-1} , све поменуте карактеристичне траке могу бити уочене, у случају када су коришћени оптимални параметри ласера.

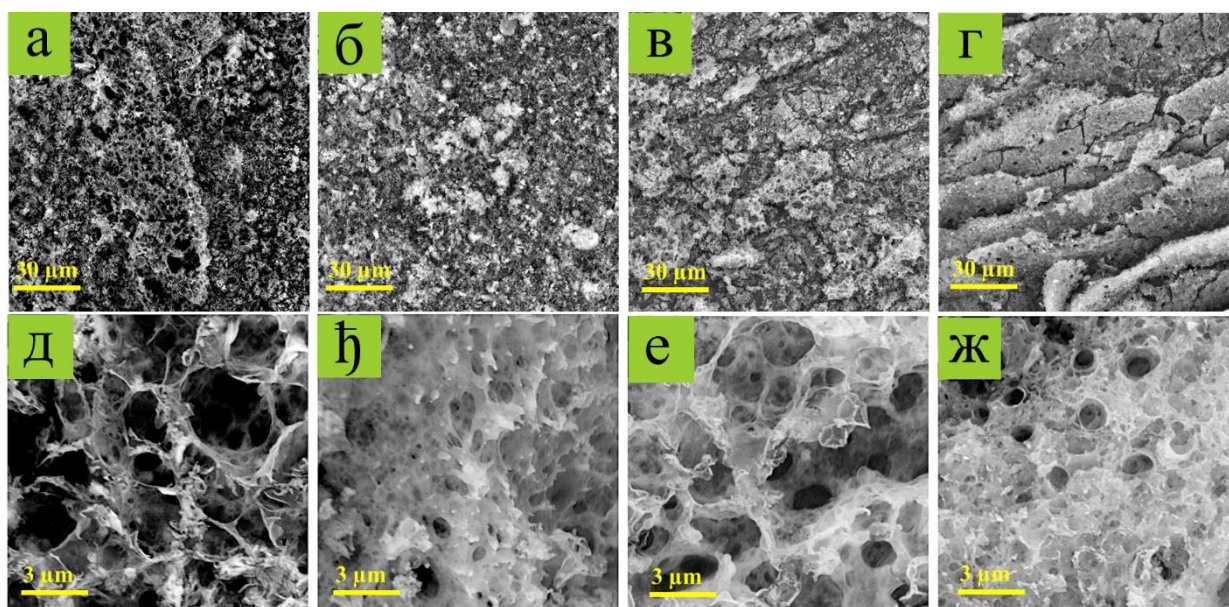
FTIR спектри ЛИГ-а произведених при различитим резолуцијама ласера приказани су на Слици 26(г). Траке CH_2 истежуће вибрације највише су изражене у случају резолуције од 800 DPI. У области од 2700 до 1700 cm^{-1} , интензитети трака које су карактеристичне за умрежени алгинат опадају у случају правилно одабраних параметара ласера. Када вредност резолуције достигне 800 DPI, траке у области од 1700 до 600 cm^{-1} постају израженије, што показује да је графен успешно формиран.



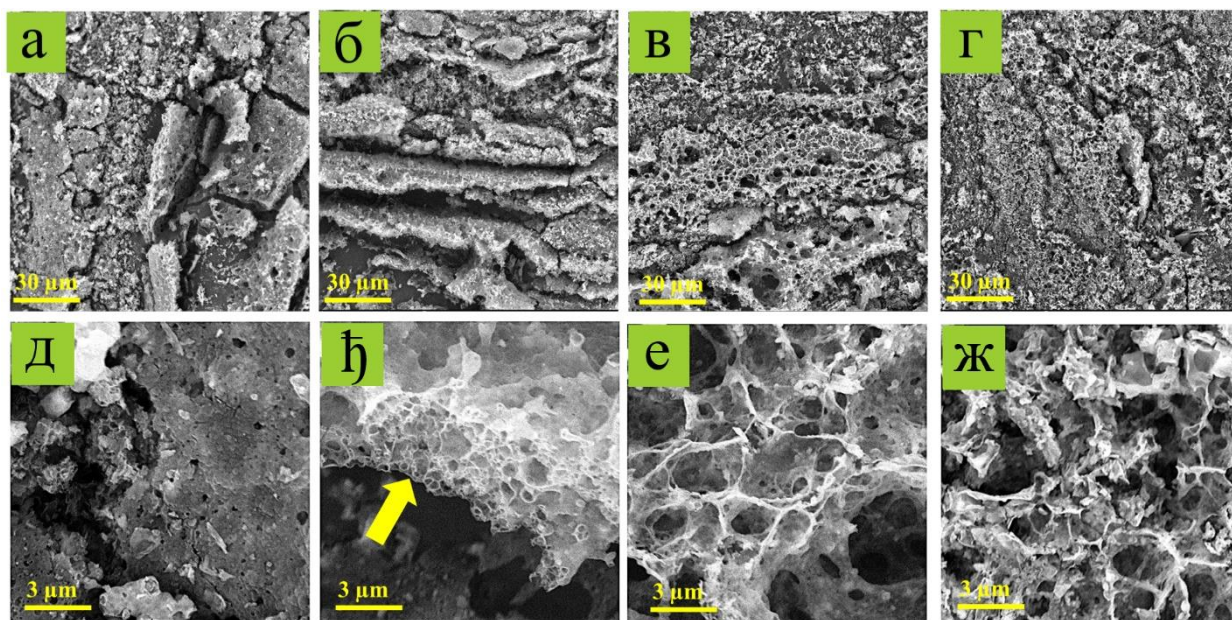
Слика 26. FTIR спектри умреженог алгината и ЛИГ-а. (а) FTIR спектри алгината умреженог са 5%, 10% и 15% CaCl_2 . (б) FTIR спектри алгината умреженог са 10% CaCl_2 и ЛИГ-а индукованог коришћењем параметара: $P=14\%$, $v=300 \text{ mm s}^{-1}$ и $R=1100 \text{ DPI}$. (в) Упоредни приказ спектра узорка добијених коришћењем параметара ласера $P=14\%$ и $R=1100 \text{ DPI}$ при различитим брзинама скенирања: 450, 600 и 750 mm s^{-1} . (г) Упоредни приказ спектра узорка добијених коришћењем параметара ласера $P=14\%$ и $v=500 \text{ mm s}^{-1}$, при различитим резолуцијама ласера: 500, 800 и 1100 DPI.

5.1.3 Скенирајућа електронска микроскопија са енергијски дисперзивном спектрометријом X-зрака

У циљу испитивања утицаја параметара ласера на морфологију површине узорка ЛИГ-а и елементног састава, коришћена је скенирајућа електронска микроскопија са енергијски дисперзивном спектроскопијом X-зрака (енгл. Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, SEM-EDS). На Сликама 27 и 28 приказани су скенирајући електронски микрографи ЛИГ-а. На њима се могу уочити изражене поре на микро-скали. При увећању од 20 000 \times , постају уочљиви угљенични листови који поседују структуре у облику канала. Ови канали су ортогонално позиционирани у односу на површину узорка и обележени су стрелицом на Слици 28(ђ). Њихово присуство може се приписати рапидној пиролизи и карбонизацији алгинатног филма која је изазвана загревањем супстрата услед проласка ласерског снопа [226]. Гасови настали услед пиролизе бивају отпуштени у атмосферу, изазивајући реоријентацију графенских структура и формирање вертикалних мрежа канала [228]. Како би се испитао утицај брзине скенирања ласера на формирање порозне структуре графена, вредност резолуције ласера фиксирана је на 1100 DPI. На Слици 27 приказана је морфологија површине четири узорка ЛИГ-а добијених при различитим брзинама скенирања ласера. Може се закључити да ниже вредности брзине скенирања воде ка формирању боље развијене графенске мреже, односно добија се графен са већим бројем пора. Да би се испитао утицај резолуције ласера на формирање графена, вредности снаге и брзине скенирања ласера биле су константне (14% и 500 mm s⁻¹, респективно). На Слици 28 дати су микрографи на којима се може видети морфологија површина узорка ЛИГ-а добијених при различитим вредностима резолуције ласера. Веће вредности резолуције воде до формирања ЛИГ-а гушће микроструктуре, што резултира у већој проводљивости узорка [229]. Утицај параметара ласера на проводљивост добијених узорка ЛИГ-а биће детаљније објашњен у наставку текста.



Слика 27. Скенирајући електронски микрографи ЛИГ-а на алгинату умреженим са 15% CaCl₂ при увећању 2000 пута. Коришћени параметри ласера су P=14%, R=1100 DPI и брзина скенирања: (а) 300 mm s⁻¹, (б) 450 mm s⁻¹, (в) 600 mm s⁻¹ и (г) 750 mm s⁻¹. Микрографи ЛИГ-а при увећању 20 000 пута. Коришћени параметри ласера су P=14%, R=1100 DPI и брзина скенирања ласера: (д) 300 mm s⁻¹, (ђ) 450 mm s⁻¹, (е) 600 mm s⁻¹ и (ж) 750 mm s⁻¹.



Слика 28. Скенирајући електронски микрографи ЛИГ-а на алгинату умреженим са 15% CaCl_2 при увећању 2000 пута. Коришћени параметри ласера су $P=14\%$, $v=500 \text{ mm s}^{-1}$ и резолуција: (а) 500 DPI, (б) 800 DPI, (в) 1100 DPI и (г) 1400 DPI. Микрографи ЛИГ-а при увећању 20 000 пута. Коришћени параметри ласера су $P=14\%$, $v=500 \text{ mm s}^{-1}$ и резолуција: (д) 500 DPI, (ђ) 800 DPI, (е) 1100 DPI и (ж) 1400 DPI.

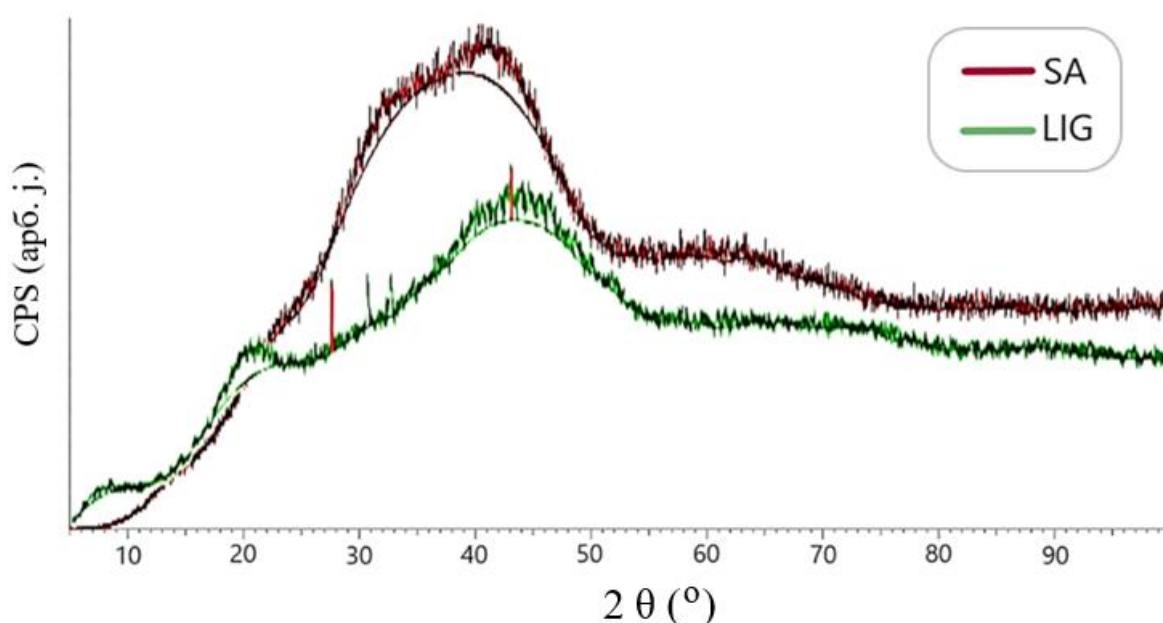
Исти узорци коришћени су за анализу елементног састава произведених графенских структура. У Табели 4 приказан је елементни састав узорака индукованих применом различитих параметара ласера. EDS анализом утврђено је присуство угљеника, кисеоника, калцијума и хлора. Како би се испитао утицај брзине скенирања, друга два параметра (снага и резолуција ласера) фиксирана су на 14% и 1100 DPI, респективно. На основу добијених резултата може се закључити да елементни састав не варира значајно при промени брзине унутар оптимално одабраног опсега брзина. Брзина скенирања ласера од 500 mm s^{-1} одабрана је за испитивање утицаја резолуције ласера на елементни састав формираног ЛИГ-а. Узорци ЛИГ-а произведени при резолуцији већој или једнакој 800 DPI показују незнатно већи садржај кисеоника. У свим наведеним случајевима, пронађен је висок однос кисеоника и угљеника, што указује на оксидацију ЛИГ-а приликом производње на алгинатном филму.

Табела 4. Елементни састав узорака ЛИГ-а произведених применом различитих параметара ласера.

| v (mm s^{-1}) | R (DPI) | C (%) | O (%) | Ca (%) | Cl (%) |
|-------------------------------|------------|-------|-------|--------|--------|
| 300 | 1100 | 59,7 | 35,8 | 3,8 | 0,7 |
| 450 | 1100 | 56,6 | 38,3 | 3,6 | 1,5 |
| 600 | 1100 | 57,9 | 35,2 | 5,5 | 1,4 |
| 750 | 1100 | 60,2 | 35,6 | 3,5 | 0,7 |
| 500 | 500 | 61,4 | 33,1 | 4,2 | 1,3 |
| 500 | 800 | 63,6 | 32,2 | 3,9 | 0,3 |
| 500 | 1100 | 63,3 | 32,2 | 3,7 | 0,8 |
| 500 | 1400 | 63,2 | 32,5 | 3,6 | 0,7 |

5.1.4 Рендгенска структурна анализа

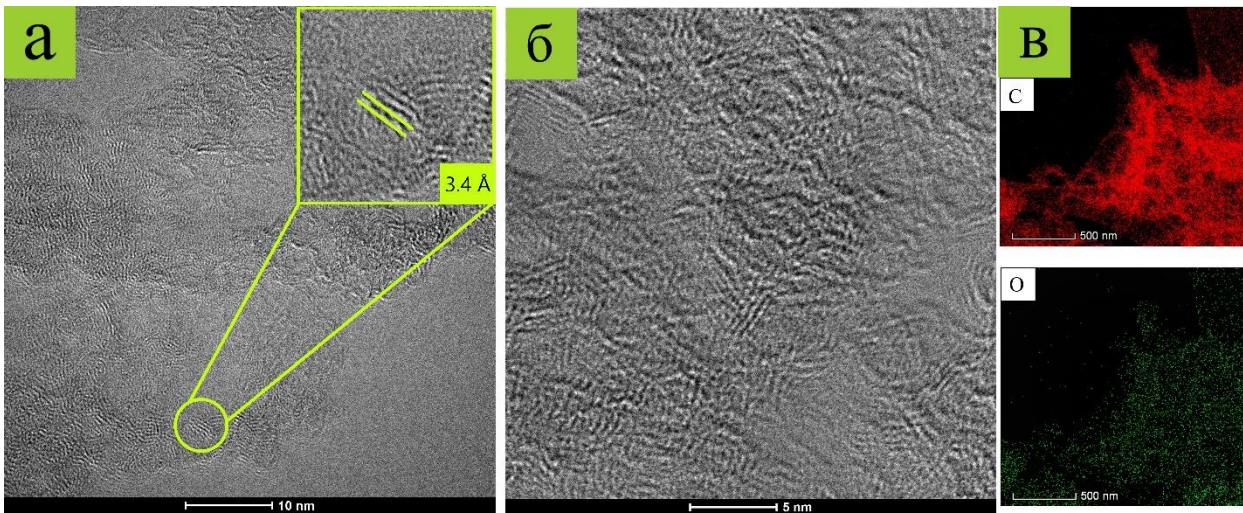
Дифракционе шаре алгинатног супстрата и ЛИГ-а снимљене рендгенском структурном анализом (енгл. X-ray Diffraction Analysis, XRD) приказане су на Слици 29. ЛИГ произведен на супстрату који садржи 10% CaCl_2 , са примењеним параметрима ласера $P=14\%$, $v=300 \text{ mm s}^{-1}$ и $R=900 \text{ DPI}$ одабран је за ово мерење. На Слици 29 уочава се доминантан максимум на вредности $2\theta=26,5^\circ$, која одговара (002) равни графена. Осим тога, постоји максимум на $2\theta=43^\circ$, који се приписује (100) рефлексији [6,229]. За дифракцију првог реда ($n=1$), таласну дужину X-зрака од $1,54 \text{ \AA}$ и упадни угао $\theta=13,25^\circ$, вредност растојања између (002) равни израчуната преко једначине (6) износи $3,4 \text{ \AA}$, што је у складу са подацима добијеним у литератури [6, 69, 79,96]. Рефлексије које се јављају на $2\theta=30,5^\circ$ и $2\theta=33^\circ$ потичу од кристала CaCO_3 , који се у одређеној мери формирају на површини узорка током процеса ласерске индукције [230].



Слика 29. Дифрактограми X зрака умреженог алгината (црвено) и ЛИГ-а (зелено). Светло црвене линије означавају дифракционе максимуме на $26,5^\circ$ и 43° .

5.1.5 Трансмисиона електронска микроскопија

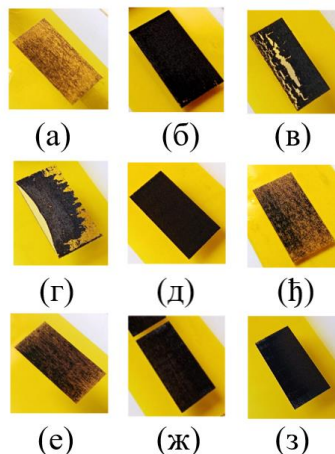
Трансмисионом електронском микроскопијом (енгл. Transmission Electron Microscopy, TEM) добијен је микрограф површине ЛИГ-а, са насумично оријентисаним доменима који се јављају у форми паралелних линија (Слика 30). Растојање између максимума интензитета паралелних линија преведено је у растојање између равни и износи $0,34 \text{ nm}$, што представља карактеристичну вредност за графен. Добијена вредност у сагласности је са резултатом који је добијен XRD методом. На Слици 30(в) представљене су EDS мапе атома угљеника и кисеоника, које потврђују да је у највећој мери у узорку заступљен атом угљеника.



Слика 30. Микрографи ЛИГ-а на умреженом алгинату добијени коришћењем ТЕМ-а. Насумично оријентисани домени графена се могу уочити као групе паралелних линија. (а) Скала 10 nm, (б) скала 5 nm и (в) EDS мапе угљеника (црвено) и кисеоника (зелено).

5.2 Физичкохемијска карактеризација ласерски индукованог графена на полиимиду

У циљу оптимизације услова производње квалитетног графена са што нижом вредношћу електричне отпорности за његову примену у носивим сензорима, мењане су вредности три радна параметра ласера. Индукција графена на полиимиду била је успешна у случајевима када је снага ласера одабрана из опсега 18-20% максималне снаге (10,8 W – 12 W). Пример узорка индукованог применом оптималне снаге ласера (11,4 W) приказан је на Слици 31(б). Ниже вредности снаге нису резултовале успешном индукцијом графена, док су више вредности довеле до деградације супстрата (Слике 31(а) и 31(в)). Утицај примењене брзине скенирања ласера на квалитет произведеног ЛИГ-а испитан је у опсегу од 100 до 900 mm s^{-1} . На основу оптичких фотографија (Слике 31(г)-(ћ)) може се закључити да је ЛИГ добијен применом умерених брзина скенирања (400 mm s^{-1}) униформне површине, што није случај за најнижу и највишу вредност брзине из одабраног опсега. Ниске вредности резолуције ласера (500 DPI) узрокују формирање дисконтинуалних филмова ЛИГ-а (Слика 31(е)). Супротно томе, резолуције ласера из опсега 800-1100 DPI чине добијени ЛИГ континуалним (Слике 31(ж) и 31(з)).

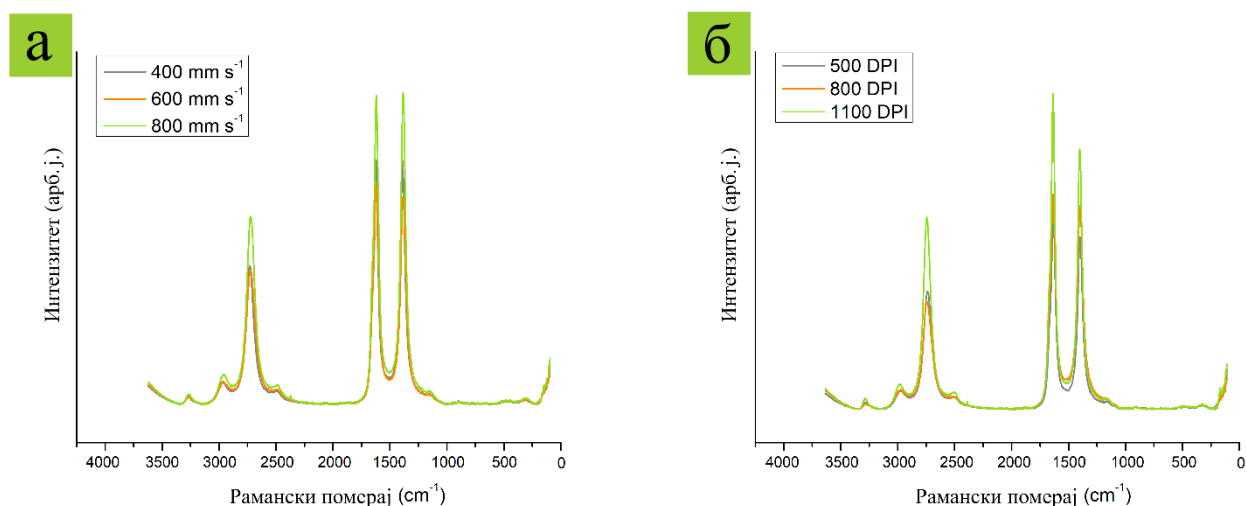


Слика 31. Фотографије узорака ЛИГ-а на полиимиду добијених при различитим параметрима ласера. (а) $P < 10,8 \text{ W}$, $v = 400 \text{ mm s}^{-1}$, $R = 800 \text{ DPI}$. (б) $P = 11,4 \text{ W}$, $v = 400 \text{ mm s}^{-1}$, $R = 800 \text{ DPI}$. (в)

P>12 W, v=400 mm s⁻¹, R=800 DPI. (г) P=11,4 W, v=100 mm s⁻¹, R=800 DPI. (д) P=11,4 W, v=400 mm s⁻¹, R=800 DPI. (ђ) P=11,4 W, v=900 mm s⁻¹, R=800 DPI. (е) P=11,4 W, v=400 mm s⁻¹, R=500 DPI. (ж) P=11,4 W, v=400 mm s⁻¹, R=800 DPI. (з) P=11,4 W, v=400 mm s⁻¹, R=1100 DPI.

5.2.1 Раманска спектроскопија

Рамански спектри ЛИГ-а на полиимиду добијени применом различитих брзина скенирања ласера приказани су на Слици 32(а). Коришћена снага ласера износила је 20% вредности максималне снаге, док је резолуција ласера подешена на 600 DPI. Траке карактеристичне за графен јављају се на 1342 cm⁻¹ (D трака) и 1573 cm⁻¹ (G трака). У области од 2250 до 3000 cm⁻¹ јавља се 2D трака. Поменути максимуми испољавају се без обзира на вредност примењене брзине у изабраном опсегу. Са слике 32(а) може се уочити да су траке интензивније у случају највеће брзине скенирања ласера (800 mm s⁻¹). Рамански спектри ЛИГ-а добијени применом различитих резолуција ласера приказани су на Слици 32(б). Одабране су три вредности резолуције ласера: 500, 800 и 1100 DPI. Брзина скенирања подешена је на 900 mm s⁻¹, док је снага ласера остала непромењена. Може се закључити да се интензитет карактеристичних трака повећава са порастом примењене резолуције ласера. Однос интензитета карактеристичних трака (I_D/I_G) и њихови положаји остају непромењени приликом подешавања резолуције и брзине скенирања ласера из поменутог опсега.

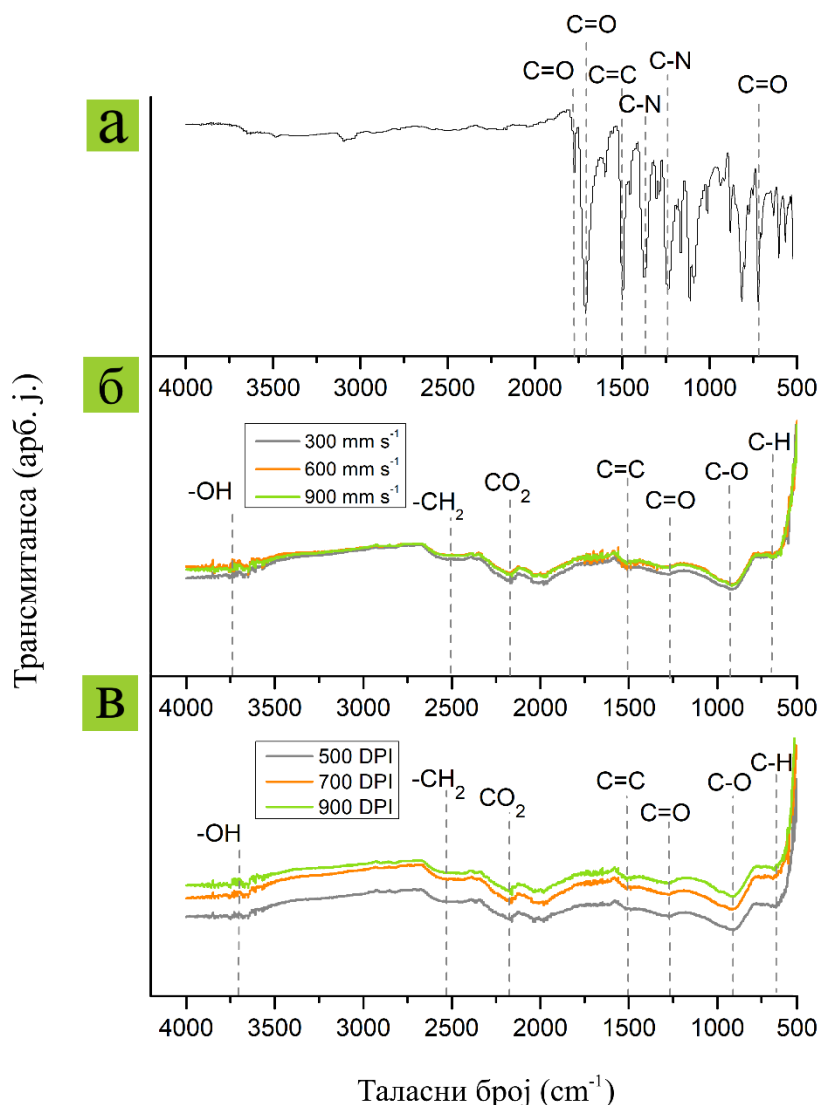


Слика 32. (а) Рамански спектар узорака ЛИГ-а индукованог при снази ласера 20%, резолуцији 600 DPI и при различитим брзинама скенирања ласера приказаним на графику. (б) Рамански спектар узорака ЛИГ-а индукованог при снази ласера 20%, брзини 900 mm s⁻¹ и при различитим резолуцијама ласера приказаним на графику.

5.2.2 Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом

FTIR спектар полиимидног прекурсора на ком је вршена ласерска индукција графена приказан је на Слици 33(а). Асиметрична и симетрична истежућа вибрација C=O групе јављају се на 1776 cm⁻¹ и 1709 cm⁻¹ редом [231,232]. C=C вибрације ароматичног прстена на спектру се уочавају у виду траке на 1503 cm⁻¹ [231]. На вредностима таласних бројева које износе 1373 cm⁻¹ и 1241 cm⁻¹ идентификоване су C-N вибрације [233]. Трака која се налази на 718 cm⁻¹ приписана је савијајућој C=O вибрацији [231].

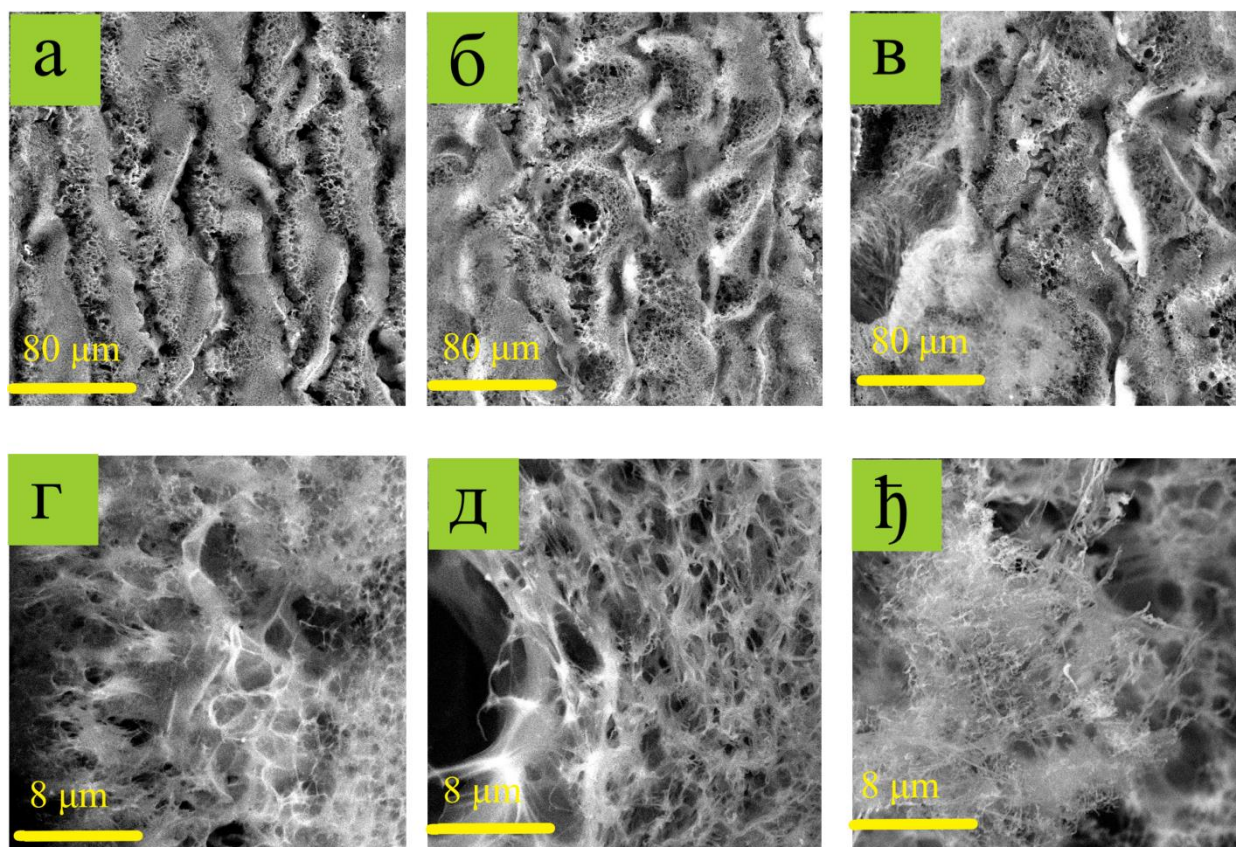
Након извршене индукције ласерски индукованог графена на полиимида, јављају се велике промене у вибрационим спектрима у области од 500 до 200 cm^{-1} . Спектри снимљени при различитим вредностима брзине скенирања ласера дати су на Слици 33(б), док су спектри који одговарају узорцима који су произведени при различитим резолуцијама ласера дати на Слици 33(в). На спектрима ЛИГ-а на Сликама 33(б) и (в) могу се уочити траке које потичу од вибрација следећих група: C-H ($\sim 670\text{ cm}^{-1}$), C-O ($\sim 920\text{ cm}^{-1}$), C=O ($\sim 1270\text{ cm}^{-1}$), C=C ($\sim 1518\text{ cm}^{-1}$), $-\text{CH}_2$ ($\sim 2500\text{ cm}^{-1}$) и $-\text{OH}$ ($\sim 3600\text{ cm}^{-1}$) [234–236]. Иражене траке које се јављају при вредности $\sim 2164\text{ cm}^{-1}$ потичу од некомпензованих CO_2 молекула из атмосфере [236].



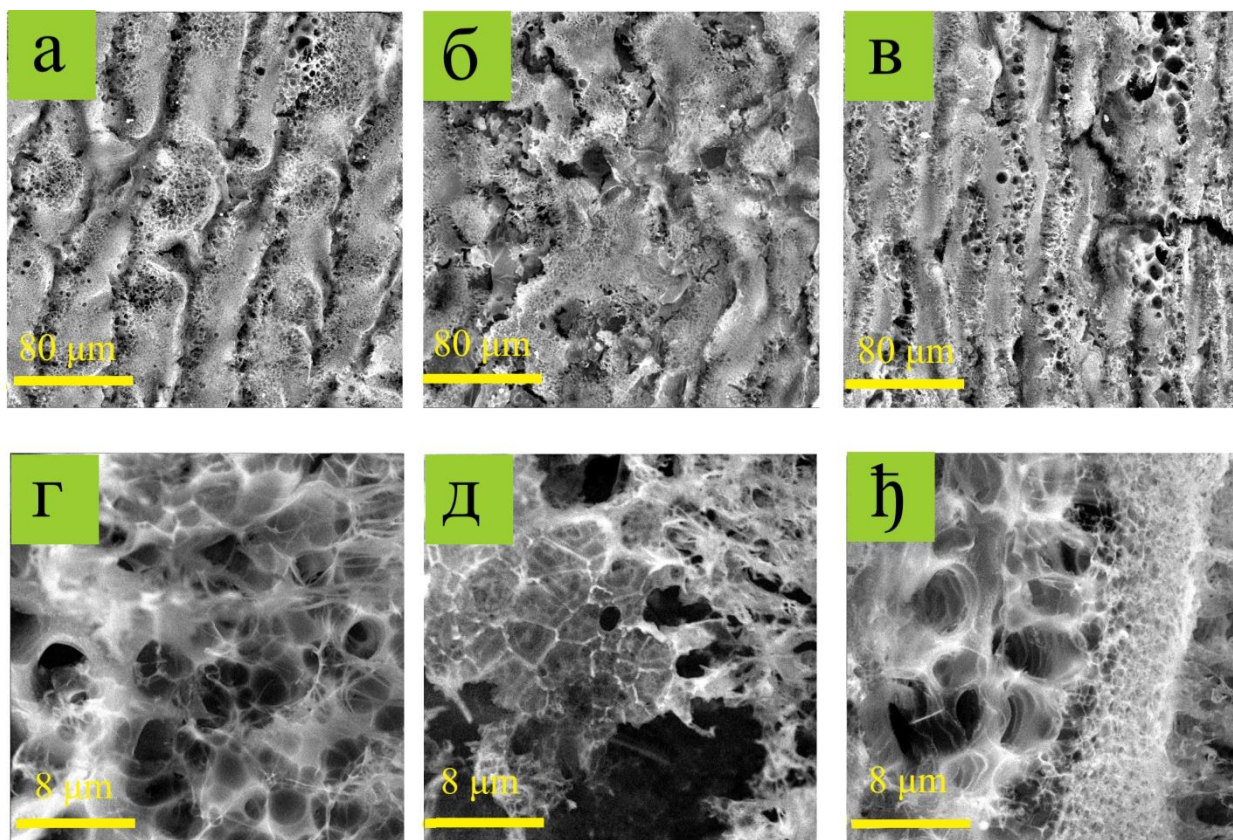
Слика 33. (а) FTIR спектар полиимида. (б) Упоредни приказ спектра узорка добијених коришћењем параметара ласера $P=20\%$ и $R=800\text{ DPI}$ при различитим брзинама скенирања: 300, 600 и 900 mm s^{-1} . (в) Упоредни приказ спектра узорка добијених коришћењем параметара ласера $P=20\%$ и $v=400\text{ mm s}^{-1}$ при различитим резолуцијама: 500, 700 и 900 mm s^{-1} .

5.2.3 Скенирајућа електронска микроскопија са енергијски дисперзивном спектрометријом X-зрака

Претходно описаним методама утврђено је да се квалитетан ЛИГ формира приликом коришћења резолуције ласера у опсегу од 600 до 1100 DPI. Поред тога, брзине скенирања ласера од 400 до 900 mm s^{-1} показале су се оптималним. Морфологија узорака ЛИГ-а добијених коришћењем ових параметара, као и њихов елементни састав испитани су скенирајућом електронском микроскопијом са енергијски дисперзивном спектрометријом X-зрака. Утицај брзине скенирања ласера на морфологију ЛИГ-а при константној снази (20%) и резолуцији ласера (600 DPI) дат је на Слици 34. Како би се испитао утицај резолуције ласера на формирање графена, снага и брзина скенирања ласера су имале константне вредности (20% и 900 mm s^{-1} , респективно). Микрографи снимљени при различитим резолуцијама ласера дати су на Слици 35. Може се закључити да у оквиру одабраних опсега вредности брзине скенирања и резолуције ласера долази до формирања добро развијене угљеничне мреже, која се одликује великим бројем микропора.



Слика 34. Скенирајући електронски микрографи ЛИГ-а на полиимиду при увећању 1000 пута. Коришћени параметри ласера су $P=20\%$, $R=600$ DPI и брзина скенирања: (а) 400 mm s^{-1} , (б) 600 mm s^{-1} и (в) 800 mm s^{-1} . Микрографи ЛИГ-а при увећању 10 000 пута. Коришћени параметри ласера су $P=20\%$, $R=600$ DPI и брзина скенирања ласера: (д) 400 mm s^{-1} , (е) 600 mm s^{-1} и (ж) 800 mm s^{-1} .



Слика 35. Скенирајући електронски микрографи ЛИГ-а на полиимиду при увећању 1000 пута. Коришћени параметри ласера су $P=20\%$, $v=900 \text{ mm s}^{-1}$ и резолуција: (а) 600 DPI, (б) 800 DPI и (в) 1000 DPI. Микрографи ЛИГ-а при увећању 10 000 пута. Коришћени параметри ласера су $P=20\%$, $v=900 \text{ mm s}^{-1}$ и резолуција: (д) 600 DPI, (е) 800 DPI и (е) 1000 DPI.

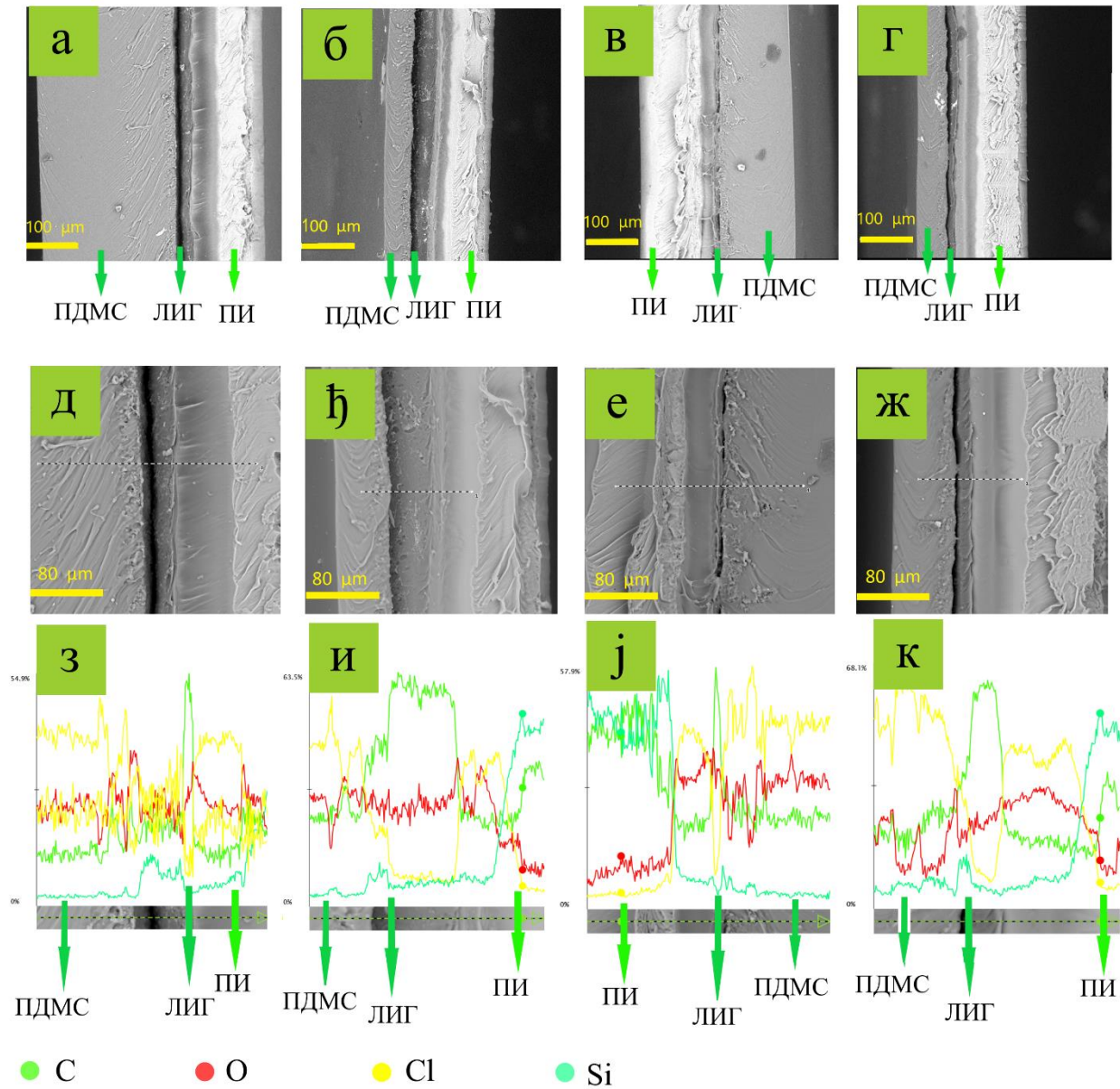
Исти узорци коришћени су за анализу елементног састава графенских структура. У Табели 5. приказан је елементни састав узорака индукованих применом различитих параметара ласера. EDS анализа указује на присуство угљеника, кисеоника, хлора и силицијума. Кисеоник је забележен у релативно ниском атомском проценту (3,4-5,15%) што значи да током ласерске индукције није дошло до изражене оксидације формираног графена. На основу добијених резултата може се закључити да елементни састав не варира много при промени брзине унутар оптимално одабраног опсега брзина. Ипак, при најмањој одабраној брзини скенирања запажен је незнатно већи проценат заступљености угљеника (96,48%) у односу на заступљеност истог елемента у случају највеће одабране брзине (94,14%). Узорци ЛИГ-а произведени приликом варирања резолуције ласера од 600 до 1000 DPI показују незнатне разлике у заступљености одговарајућих елемената.

Табела 5. Елементни састав узорака ЛИГ-а произведених применом различитих параметара ласера.

| v (mm s⁻¹) | R (DPI) | C (%) | O (%) | Cl (%) | Si (%) |
|--|--------------------------|--------------|--------------|---------------|---------------|
| 400 | 600 | 96,48 | 3,40 | 0,09 | 0,03 |
| 600 | 600 | 94,57 | 5,00 | 0,30 | 0,13 |
| 800 | 600 | 94,14 | 5,15 | 0,53 | 0,19 |
| 900 | 600 | 95,91 | 3,94 | 0,07 | 0,07 |
| 900 | 800 | 96,35 | 3,59 | 0,03 | 0,03 |
| 900 | 1000 | 95,25 | 4,09 | 0,48 | 0,18 |

Такође, снимљени су микрографи попречних пресека ЛИГ-а који се налази између слоја прекурсора и слоја ПДМС-а (Слика 36). Микрографи указују на добру адхезију између ових површина, за све одабране параметре ласера. Процењена дебљина слоја ЛИГ-а износи 8 μm . Елементни састав оваквог система потврђује велики проценат заступљености угљеника у ЛИГ-у и силицијума у слоју ПДМС-а.

Елементни састав узорака ЛИГ-а прекривених ПДМС-ом добијен EDS методом дат је у Табели 6. Вредности изражене у табели дате су у атомским процентима. Пронађено је да се материјал претежно састоји од атома угљеника и кисеоника. Осим тога, идентификовани су атоми хлора и силицијума, који потичу од заштитног слоја ПДМС-а. Највећи атомски проценат угљеника забележен је у случају индукције која се врши при умереној брзини (400 mm s^{-1}) и високој резолуцији (900 DPI).



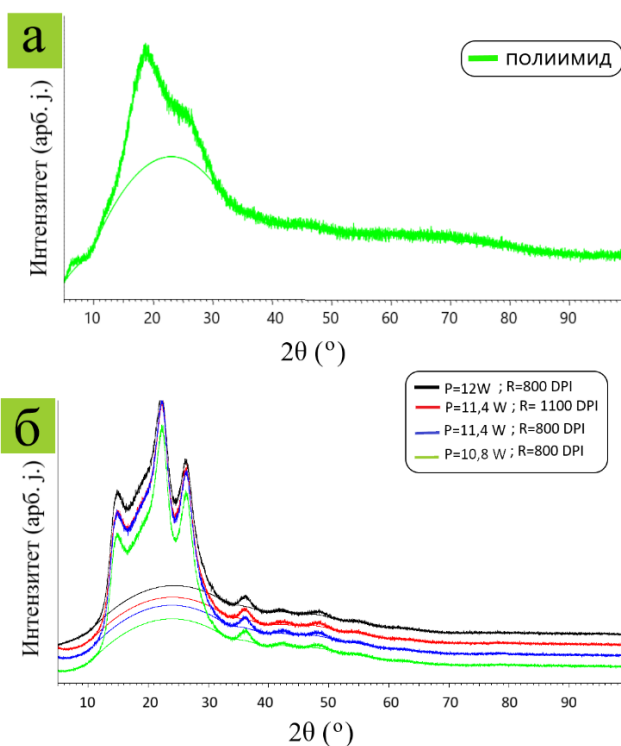
Слика 36. Скенирајући електронски микрографи ЛИГ-а на полиимиду при увећању 500×. Коришћени параметри ласера обухватају: (а) $P=20\%$, $v=600 \text{ mm s}^{-1}$, $R=600 \text{ DPI}$, (б) $P=20\%$, $v=400 \text{ mm s}^{-1}$, $R=900 \text{ DPI}$, (в) $P=20\%$, $v=600 \text{ mm s}^{-1}$, $R=900 \text{ DPI}$ и (г) $P=20\%$, $v=800 \text{ mm s}^{-1}$, $R=900 \text{ DPI}$. Микрографи ЛИГ-а при увећању 1000 пута. Коришћени параметри ласера обухватају: (д) $P=20\%$, $v=600 \text{ mm s}^{-1}$, $R=600 \text{ DPI}$, (е) $P=20\%$, $v=400 \text{ mm s}^{-1}$, $R=900 \text{ DPI}$ и (ж) $P=20\%$, $v=800 \text{ mm s}^{-1}$, $R=900 \text{ DPI}$.

Табела 6. Елементни састав узорака ЛИГ-а произведених применом различитих параметара ласера који су прекривени ПДМС-ом. Примењена снага ласера за производњу узорака ЛИГ-а износила је 20% вредности максималне снаге ласера.

| v (mm s^{-1}) | R (DPI) | C (%) | O (%) | Cl (%) | Si (%) |
|-------------------------------|------------|-------|-------|--------|--------|
| 600 | 600 | 47,1 | 32,4 | 17,1 | 3,4 |
| 400 | 900 | 65,6 | 24,6 | 7,4 | 2,4 |
| 600 | 900 | 58,3 | 26,6 | 12,1 | 3,0 |
| 800 | 900 | 57,4 | 28,1 | 10,1 | 4,4 |

5.2.4 Рендгенска структурна анализа

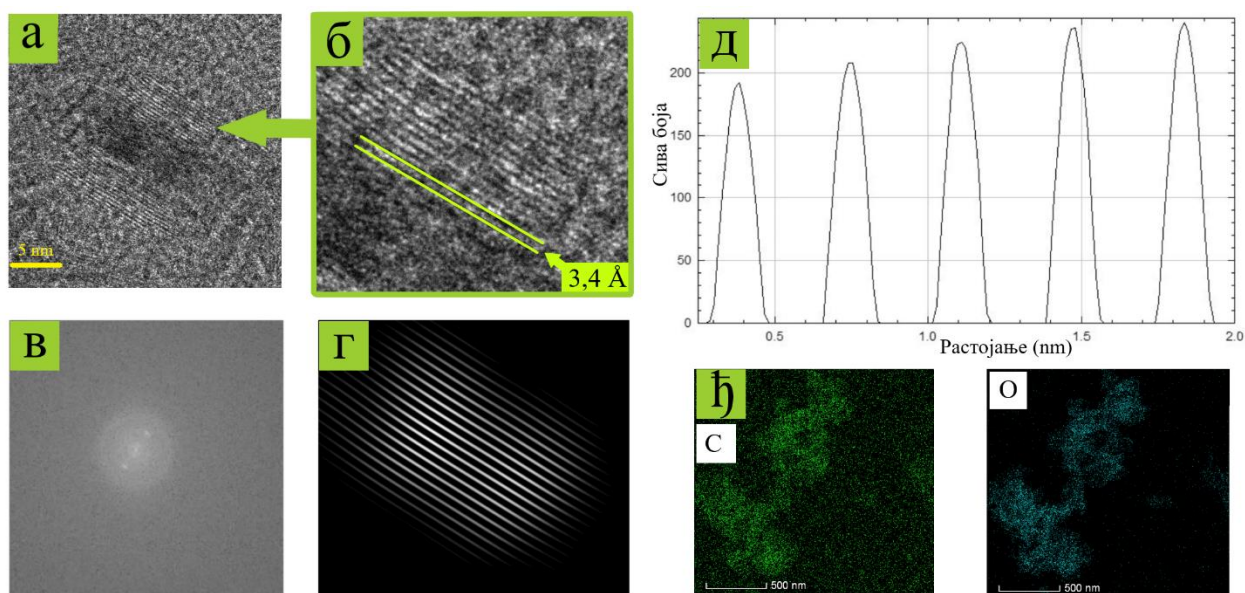
Дифрактограми полиимидног супстрата и ЛИГ-а добијени коришћењем различитих параметара ласера приказани су на Слици 37. За индукцију графена коришћене су снаге од 18, 19 и 20 % максималне снаге ласера, као и резолуције од 800 и 1100 DPI. Дифрактограми испитиваних узорака испољавају исти облик, без обзира на одабир параметара ласера. Тако се у сва четири случаја може уочити изражен дифракциони максимум на $2\theta=26,5^\circ$, који одговара (002) равни графена. Израчунато растојање између равни на основу Брагове једначине износи $3,4 \text{ \AA}$ (за дифракцију првог реда, таласну дужину X-зрака од $1,54 \text{ \AA}$ и упадни угао $\theta=13,25^\circ$). Поред тога, регистрован је и максимум на $2\theta=14,8^\circ$, који потиче од графена у оксидном облику, као и максимум на $2\theta=22,4^\circ$, карактеристичан за редуковани графен-оксид. Присуство рефлексија графен-оксида као и његовог редукованог облика може се приписати контаминацији кисеоником до које уобичајено долази приликом озрачивања површине узорка ласерским снопом [237].



Слика 37. (а) Дифрактограм полиимидног супстрата. (б) Дифрактограми ЛИГ-а добијени при константној брзини скенирања и различитој снази и резолуцији ласера.

5.2.5 Трансмисиона електронска микроскопија

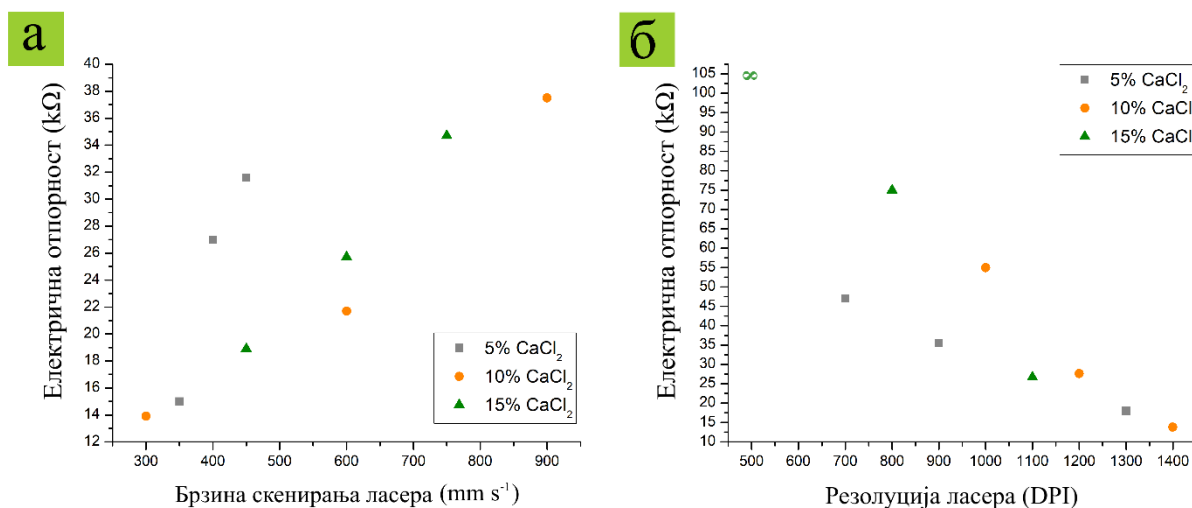
На микрографу површине узорка ЛИГ-а уочљиви су насумично оријентисани домени паралелно постављених линија (Слика 38(а) и (б)). Растојање између максимума интензитета паралелних линија преведено у растојање између равни износи 0,34 nm. Израчуната вредност у сагласности је са подацима потврђеним у литератури, као и са резултатима добијеним XRD методом [6, 69, 79,96]. На Слици 38(в) представљена је Фуријеова трансформација области која је приказана на Слици 38(б). Уочљиви су пикови који одговарају паралелним линијама са Сlike 38(б). На Слици 38(г) приказане су паралелне линије, које се добијају Фуријеовим филтровањем одговарајућих пикова са панела (в) и инверзном трансформацијом у реалан простор, тако да панел (г) приказује исти реалан простор који је приказан на панелу (б). На панелу (д) приказан је линијски пресек података приказаних на панелу (г), по правцу који је ортогоналан са паралелним линијама са панела (г). На Слици 38(ђ) представљене су EDS мапе атома угљеника и кисеоника, које потврђују да је у највећој мери у узорку заступљен атом угљеника.



Слика 38. TEM слике ЛИГ-а на полиимидном супстрату. Насумично оријентисани домени графена се могу уочити као групе паралелних линија. (а) скала 5 nm, (б) увећана слика домена паралелно оријентисаних атомских равни, (в) FFT слика, (г) атомске равни, (д) профилни дијаграм атомских равни и (ђ) EDS мапе угљеника (зелено) и кисеоника (плаво).

5.3 Мерења електричне отпорности узорака ЛИГ-а на умреженом алгинату

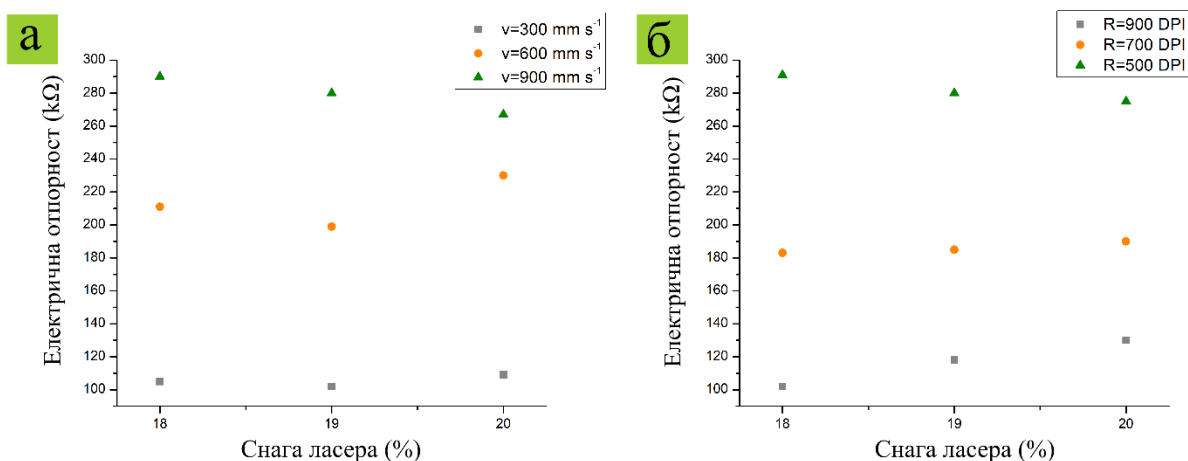
На Слици 39 приказане су електричне отпорности узорака датих у Табели 2. Испитан је утицај брзине скенирања и резолуције ласера на електричну отпорност узорака за све три концентрације CaCl_2 . Са Сlike 39(а) може се уочити пораст електричне отпорности са повећањем брзине скенирања, за све три концентрације умреживача. Овакав резултат је очекиван, с обзиром на то да при већим брзинама скенирања има мање времена за конверзију полимера у графен. Пораст отпорности са повећањем брзине скенирања је нарочито изражен у случају узорака чија концентрација умреживача износи 5%, вероватно због слабијег умрежавања полимерних ланаца при концентрацијама умреживача нижих од 10%. Може се закључити да се варијације у измереним отпорностима примарно дешавају услед разлике у ефикасности умрежавања полимера, а не због степена оксидације, с обзиром на то да се садржај кисеоника не мења драстично за различите узорке (Табела 4). На Слици 39(б) дата је зависност електричне отпорности од резолуције ласера. Електрична отпорност узорака опада са порастом резолуције ласера, за све три концентрације умреживача. На основу добијених резултата закључује се да је комбинација ниских вредности брзине скенирања, високих резолуција и високих садржаја умреживача повољна за производњу ЛИГ-а на умреженом алгинату.



Слика 39. Измерене електричне отпорности узорака ЛИГ-а произведених применом различитих параметара ласера, са различитим концентрацијама CaCl_2 . (а) Електрична отпорност за узорке произведене при различитим брзинама скенирања ласера. (б) Електрична отпорност за узорке произведене при различитим резолуцијама ласера.

5.4 Мерења електричне отпорности ЛИГ-а на полиимиду

Утицај примењених параметара ласера на електричну отпорност узорака графена индукованих на полиимидном прекурору представљен је на Слици 40. На Слици 40(а) приказан је график зависности електричне отпорности од снаге ласера, за различите брзине скенирања. Резолуција ласера је константна и износи 700 DPI. Измерене вредности електричне отпорности расту са порастом брзине скенирања ласера, без обзира на примењену снагу ласера. На Слици 40(б) приказан је график зависности електричне отпорности од снаге ласера, за различите резолуције ласера. Брзина скенирања је константна и износи 400 mm s^{-1} . Најниже вредности електричне отпорности измерене су у случају највеће коришћене резолуције (900 DPI). При константној резолуцији, електричне отпорности се незнатно разликују, с тим што најнижу вредност достижу коришћењем најниже снаге. Приликом употребе већих снага ласера вероватно долази до нешто израженије деградације узорка.

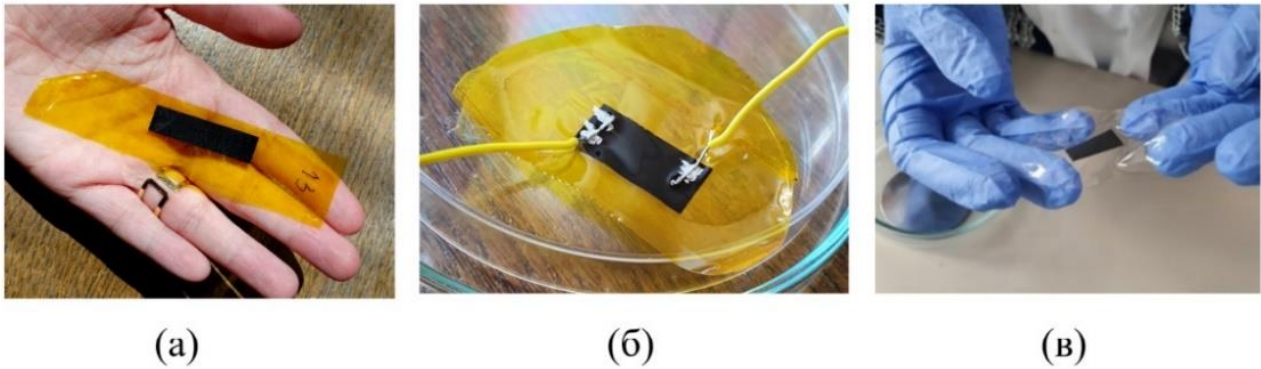


Слика 40. Измерене електричне отпорности узорака ЛИГ-а. (а) Узорци добијени при константној резолуцији ласера (700 DPI) и различитим брзинама скенирања и снагама ласера. (б) Узорци добијени при константној брзини скенирања (400 mm s^{-1}) и различитим снагама и резолуцијама

5.5 Дизајн сензора

Графен који је индукован на полиимиду одликује се знатно нижом вредношћу електричне отпорности у односу на графен индукован на умреженом алгинату. За исте вредности брзине скенирања и резолуције ласера, вредности електричне отпорности ЛИГ-а су за два реда величине ниже у случају индукције на полиимиду. Како су ниске вредности електричне отпорности пожељне приликом одабира материјала који ће представљати главну компоненту сензора, у наставку текста описани су носиви сензори на бази графена индукованог на полиимиду.

Израђене су три врсте сензора, чије су фотографије дате на Слици 41. Прва врста сензора базирана је на филму ЛИГ-а на полиимидном супстрату. Другу врсту такође чини ЛИГ на полиимидном супстрату, али је „spin coating“ техником додат заштитни слој од ПДМС-а преко ЛИГ-а. Трећа врста сензора направљена је трансфером ЛИГ-а на ПДМС. Трансфер ЛИГ-а на ПДМС је вршен због тога што се ПДМС често користи у уређајима који се прислањају на кожу.



Слика 41. Фотографије сензора. (а) ЛИГ на полиимидном супстрату (б) ЛИГ на полиимидном супстрату са слојем ПДМС-а на врху, пример са електричним контактима. (в) ЛИГ пренесен на ПДМС.

Након што су електрични контакти (бакарне жице) повезани са активном површином сензора сребрном пастом, сензор се поставља као на Слици 42.

5.6 Одзив сензора за праћење рада срца и анализа сигнала

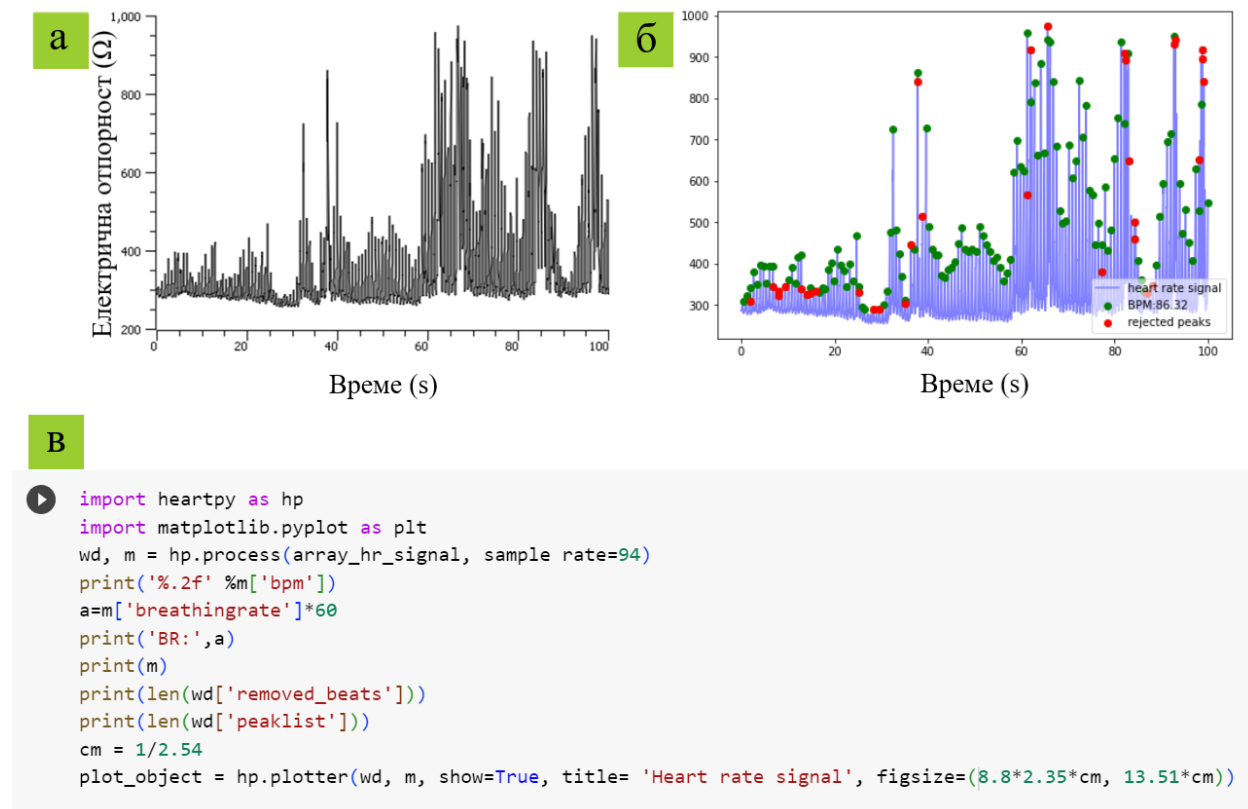
Промена електричне отпорности у времену испитана је за три наведене конфигурације сензора. Добијени сигнали анализирани су HeartPy софтверским пакетом алата. У наставку текста приказани су графици зависности промене електричне отпорности са временом за три конфигурације сензора, изглед снимљених сигнала након HeartPy обраде, као и коришћени кодови за анализу сигнала.



Слика 42. Положај сензора рада срца током експеримента.

А) ЛИГ на полиимидном супстрату

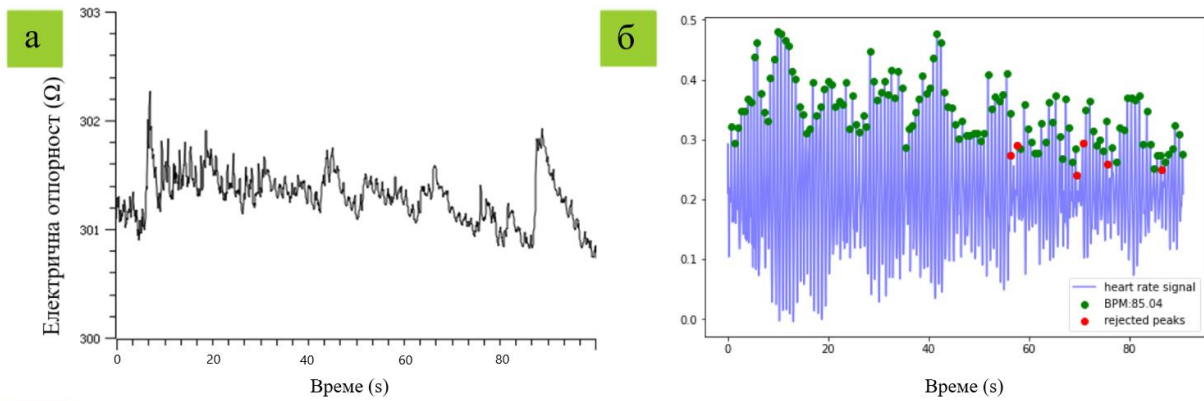
На графику промене електричне отпорности од времена (Слика 43(а)) уочава се висок однос сигнала и шума, због чега није било потребно извршити филтрирање сигнала пре HeartPy анализе. Снимљени сигнал након HeartPy обраде дат је на Слици 43(б), а коришћени код на Слици 43(в).



Слика 43. (а) График промене електричне отпорности са временом за сензор на бази ЛИГ-а на полиимидној траци. (б) Сигнали након HeartPy обраде. (в) Коришћени код за анализу сигнала.

Б) ЛИГ на полиимидном супстрату са заштитним слојем од ПДМС-а

Снимљени сигнал сензора са заштитним слојем показује знатно већи шум него у претходном случају, због чега је пожељно извршити софтверско филтрирање пре обраде сигнала. Коришћен је „bandpass“ филтер, чијим подешавањем се истовремено могу филтрирати високофреквентни и нискофреквентни максимуми. График промене електричне отпорности током мерења приказан је на Слици 44(а). Изглед сигнала након филтрирања и обраде представљен је на Слици 44(б), док је коришћени код дат на Слици 44(в).



```

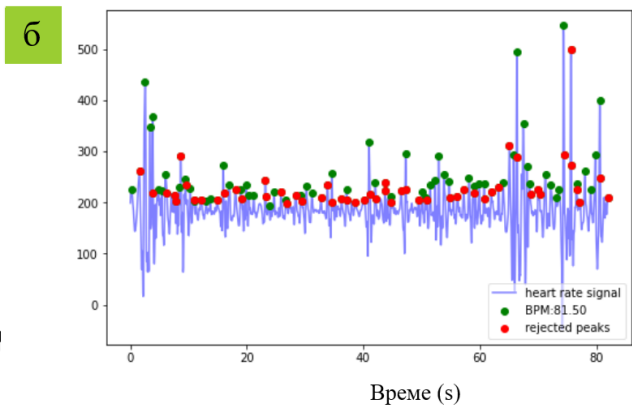
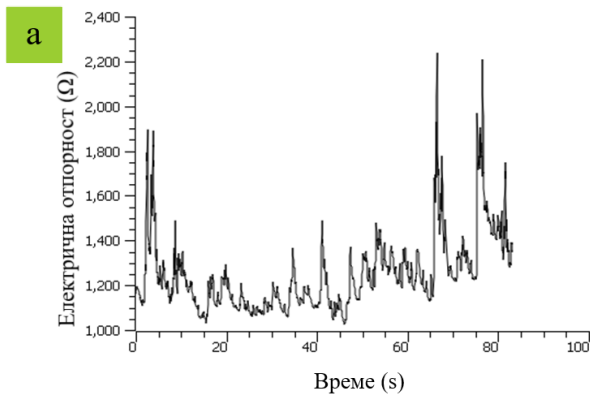
import heartpy as hp
import matplotlib.pyplot as plt
array_hr_signal=hp.filter_signal(array_hr_signal,cutoff = [0.75, 3.5], sample_rate = 24.5, order = 4, filtertype='bandpass')
wd, m = hp.process(array_hr_signal, sample_rate = 24.5)
print("%.2f" %m['bpm'])
a=m['breathingrate']*60
print('BR:',a)
print(m)
print(len(wd['removed_beats']))
print(len(wd['peaklist']))
cm = 1/2.54
plot_object = hp.plotter(wd, m, show=True, title='Heart rate signal', figsize=(8.8*2.35*cm, 13.51*cm))

```

Слика 44. (а)График промене електричне отпорности са временом за сензор на бази ЛИГ-а на полиимидној траци са заштитним слојем од ПДМС-а. (б) Сигнал након HeartPy обраде. (в) Коришћени код за анализу сигнала.

В) ЛИГ пренесен на ПДМС

Као што је уочено у претходном случају, свака промена која се врши на површини графена утиче касније на квалитет сигнала током мерења. Након извршеног трансфера графена са полиимидне подлоге на ПДМС, добија се сигнал који има знатно већи број одбијених максимума у односу на претходна два случаја, чак и са спроведеним филтрирањем. График промене електричне отпорности са временом, обрађени сигнал и коришћени код дати су на Слици 45.



В

```

import heartpy as hp
import matplotlib.pyplot as plt
array_hr_signal=hp.filter_signal(array_hr_signal,cutoff = [0.75, 3.5], sample_rate = 24.5, order = 10, filtype='bandpass')
wd, m = hp.process(array_hr_signal, sample_rate = 24.5)
print('%0.2f' %m['bpm'])
a=m['breathingrate']*60
print('BR:',a)
print(m)
print(len(wd['removed_beats']))
print(len(wd['peaklist']))
cm = 1/2.54
plot_object = hp.plotter(wd, m, show=True, title='Heart rate signal', figsize=(8.8*2.35*cm, 13.51*cm))

```

Слика 45. (а)График промене електричне отпорности са временом за сензор на бази ЛИГ-а на ПДМС-у. (б) Сигнал након HeartPy обраде. (в) Коришћени код за анализу сигнала.

У Табели 7. приказан је број октуцаја срца по минути измерен графенским и референтним сензором, процењен број удисаја по минути и реалан број удисаја, као и број одбијених пикова за све три конфигурације сензора. Поређењем вредности добијених за број откуцаја срца по минути може се закључити да су у сва три случаја резултати добијени коришћењем графенског сензора у сагласности са резултатима добијеним коришћењем комерцијалног сензора. До нешто већег одступања долази у случају коришћења сензора код ког је извршен трансфер ЛИГ-а на ПДМС. Процењен број удисаја по минути се незнатно разликује од реалног броја удисаја за све три конфигурације сензора. Највеће одступање се јавља у случају сензора на бази ЛИГ-а на полиимидном супстрату. Параметар који је важан приликом одређивања квалитета сигнала јесте број одбијених пикова. На основу података из Табеле 7, евидентно је да је од стране софтвера за обраду сигнала најмањи број пикова одбијен у случају сензора са додатним слојем од ПДМС-а. Добијени подаци су очекивани с обзиром на то да овај слој штити активну површину графена од спољашњих утицаја. Поређењем измерених и израчунатих вредности, приметно је да не долази до већих одступања, тако да се може закључити да су све три конфигурације сензора погодне за примену за праћење рада срца.

Табела 7. Број откуцаја срца по минути (поређење вредности за графенски и референтни сензор), број удисаја по минути (графенски сензор и реалан број) и број одбијених пикова за три експерименталне поставке.

| Експеримент | Број откуцаја по минути | | Број удисаја по минути | | Број одбијених пикова |
|-------------|-------------------------|---------------------|------------------------|-------------|-----------------------|
| | HeartPy | Комерцијални сензор | HeartPy | Реалан број | |
| 1 | 86,3 | 86,0 | 10,0 | 12 | 33/156 (21,6%) |
| 2 | 85,0 | 85,0 | 14,4 | 14 | 6/130 (4,6%) |
| 3 | 81,5 | 84,0 | 12,1 | 12 | 54/122 (44,3%) |

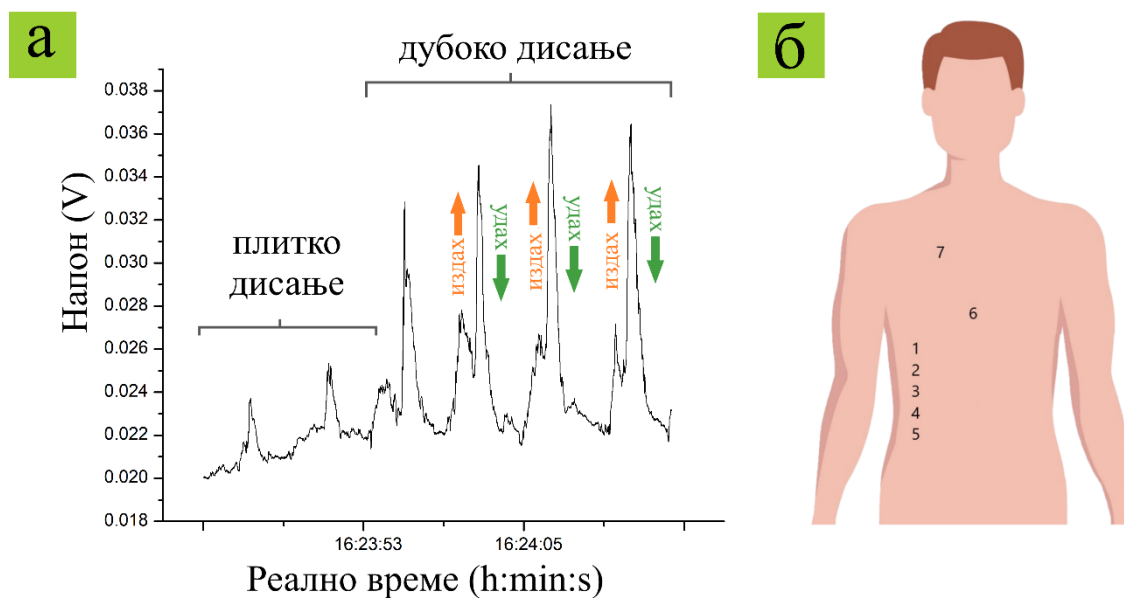
Табела 8. Приказ 13 параметара добијених HeartPy анализом за све три експерименталне поставке.

| Експеримент | 1 | 2 | 3 |
|--------------------------------------|--------|---------|---------|
| HR | 86,3 | 85,0 | 81,5 |
| BR | 10,0 | 14,4 | 12,1 |
| Величине у временском домену: | | | |
| IBI | 695,1 | 705,5 | 736,2 |
| SDNN | 52,3 | 57,9 | 153,3 |
| SDSD | 31,1 | 51,9 | 109,9 |
| RMSSD | 49,9 | 75,9 | 214,0 |
| PNN20 | 0,7 | 0,7 | 0,9 |
| PNN50 | 0,3 | 0,4 | 0,8 |
| MAD | 31,9 | 40,8 | 122,5 |
| Нелинеарне величине: | | | |
| SD1 | 35,2 | 53,7 | 149,4 |
| SD2 | 62,4 | 60,7 | 154,0 |
| S | 6895,6 | 10245,9 | 72295,4 |
| SD1/SD2 | 0,6 | 0,9 | 0,9 |

На основу података приказаних у Табели 8, може се уочити да стандардне девијације (SDNN и SDSD) и просечна апсолутна девијација (MAD) у другом и трећем експерименту имају веће вредности у односу на оне добијене у првом експерименту. Међутим, вредности броја откуцаја срца и брзине дисања показују задовољавајуће вредности чак и у овим случајевима. Промена квалитета сигнала у другом и трећем експерименту може се приписати несавршеном наношењу слоја ПДМС-а и смањењу флексибилности и сензитивности сензора услед додавања овог слоја.

5.7 Одзив сензора за праћење дисања и анализа сигнала

Током дисања долази до померања грудног коша испитиваног субјекта, а самим тим и до механичких деформација сензора који се на њему налази, што доводи до промене електричних својстава графена. Праћењем промене напона на графенском сензору могуће је пратити дисање субјекта у реалном времену. Пример графика промене напона у реалном времену током дисања субјекта дат је на Слици 46. На основу приказаног графика може се закључити да се сензор једнако успешно примењује за регистровање плитког и дубоког дисања у реалном времену. На приказаном примеру, промена измереног напона при плитком дисању износи 20%, док у случају дубоког дисања износи 54%.

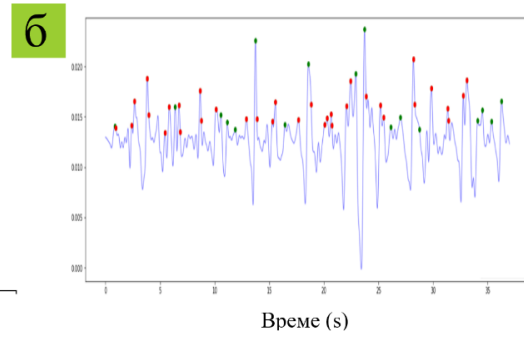
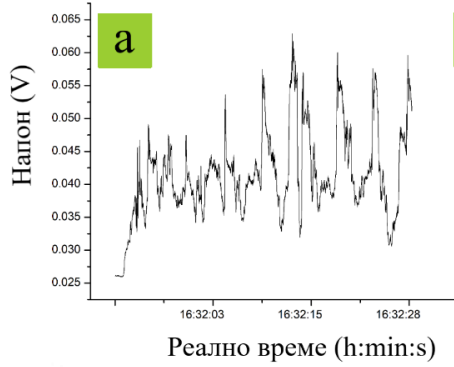


Слика 46. Праћење дисања у реалном времену. (а) График зависности напона од времена. (б) Седам положаја сензора за праћење дисања.

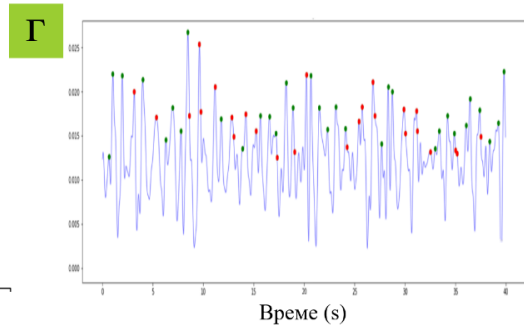
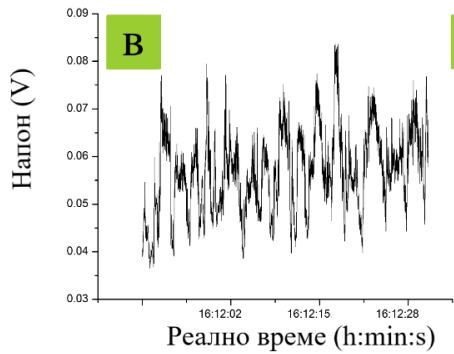
У циљу утврђивања оптималне позиције за аплицирање сензора, испитано је седам положаја на предњем делу трупа субјекта (Слика 46(б)). Од тога су одабрана два положаја у пределу груди, како би се испитала могућност истовременог регистровања пулса и дисања. Преосталих пет положаја налази се у пределу ребара. На сваком положају праћена је промена напона у реалном времену, након чега је коришћен HeartPy пакет алата за анализу сигнала, на исти начин као у случају сензора за праћење рада срца.

ПОЛОЖАЈ
СЕНЗОРА

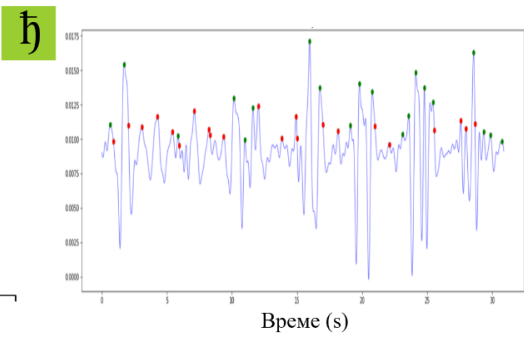
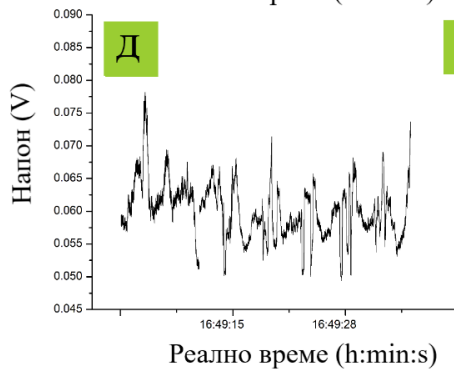
1



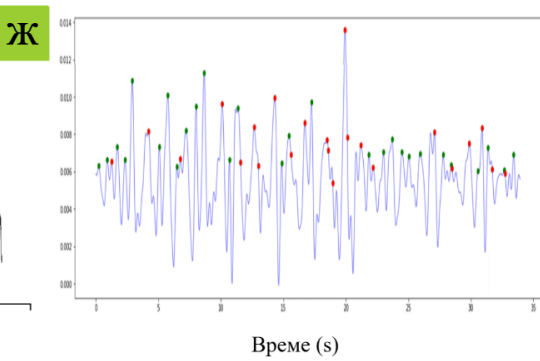
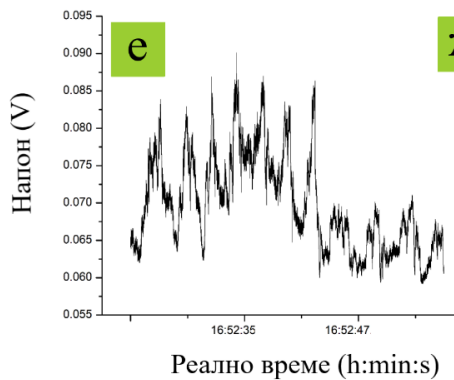
2



3



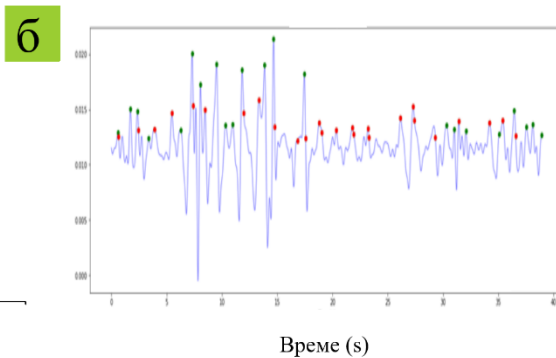
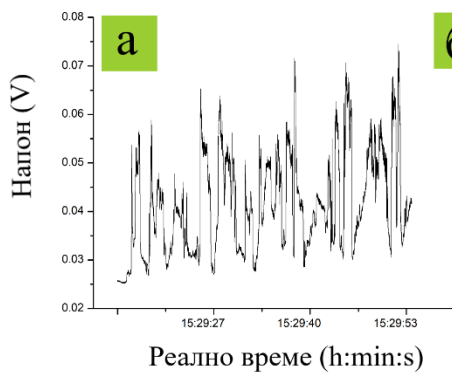
4



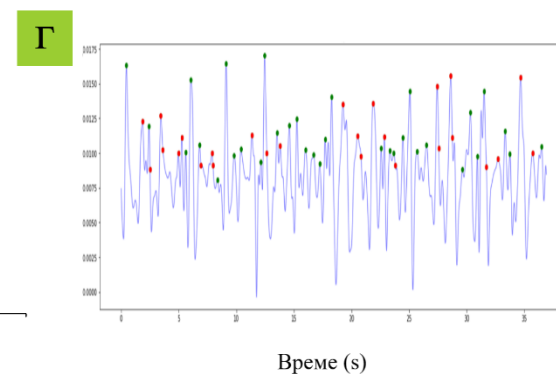
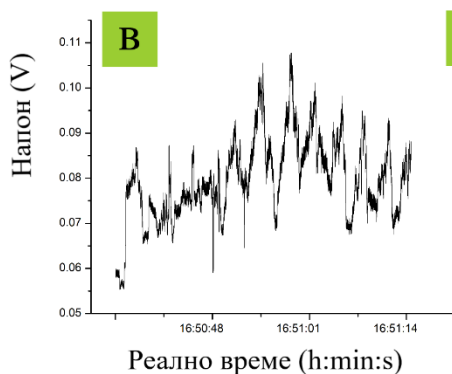
Слика 47. Испитивање одзива сензора дисања за положаје 1-4. (а), (в), (д) и (е) Графици зависности напона од времена. (б), (г), (д) и (ђ) Сигнали након HeartPy обраде.

ПОЛОЖАЈ
СЕНЗОРА

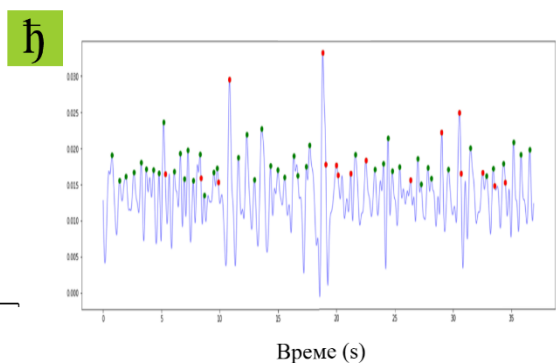
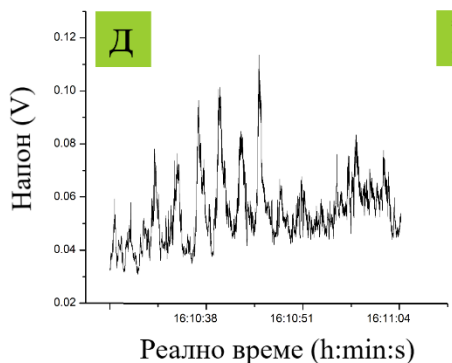
5



6



7



Слика 48. Испитивање одзива сензора дисања за положаје 5-7. (а), (в) и (д) Графици зависности напона од времена, (б), (г) и (ђ) Сигнали након HeartPy обраде.

У Табели 9. представљене су добијене вредности броја откуцаја и удисаја по минути, као и број одбијених пикова, за седам наведених положаја сензора.

Табела 9. Број откуцаја срца по минути (поређење вредности за графенски и референтни сензор), број удисаја по минути (графенски сензор и реалан број) и број одбијених пикова за сензоре који су аплицирани на седам различитих положаја на телу субјекта.

| Положај сензора | Број откуцаја по минути | | Број удисаја по минути | | Број одбијених пикова |
|-----------------|-------------------------|---------------------|------------------------|-------------|-----------------------|
| | HeartPy | Комерцијални сензор | HeartPy | Реалан број | |
| 1 | 81,1 | 85 | 11,5 | 12 | 34/51 (66,7%) |
| 2 | 84,8 | 85 | 12,1 | 12 | 26/59 (44,1%) |
| 3 | 86,3 | 86 | 15,7 | 16 | 22/42 (52,4%) |
| 4 | 87,9 | 86 | 12,6 | 12 | 23/51 (45,1%) |
| 5 | 78,1 | 76 | 17,4 | 16 | 26/48 (54,1%) |
| 6 | 100,5 | 84 | 15,1 | 15 | 26/60 (43,3%) |
| 7 | 109,9 | 73 | 15,7 | 14 | 17/65 (26,1%) |

На основу података приказаних у Табели 9. може се закључити да се сензор на бази ЛИГ-а може користити за праћење дисања у реалном времену, без обзира на одабрани положај сензора. Сваки дисајни циклус на графику се уочава као јасно дефинисан максимум. Број дисајних циклуса по минути израчунат HeartPy анализом у сагласности је са реалним бројем удисаја избројаних мануелно, за свих седам експеримената. Међутим, уколико се упореде вредности добијене за број откуцаја срца по минути са вредностима које су забележене референтним сензором, уочавају се одређена одступања. Број одбијених тачака је висок у свих 7 експеримената због тога што сензор није постављен директно на вену, као у случају сензора за праћење рада срца. Ипак, резултати су задовољавајући уколико је потребно пратити дисање субјекта у реалном времену и дати процену фреквенције откуцаја срца. У ситуацијама када је од интереса пратити рад срца у реалном времену и добити тачну информацију о броју откуцаја срца по минути као и процењену фреквенцију дисања, препоручљиво је постављање сензора директно на кубиталну вену, као што је описано у одељку 5.6. На тај начин обезбеђује се регистровање сваког откуцаја срца и прикупљање података који су у складу са реалним вредностима. Усаглашеност у вредности броја дисајних циклуса са реалним бројем и броја откуцаја срца по минути са бројем које је забележио референтни сензор присутна је у највећој мери када се сензор налази на позицијама 2 и 3. Приказ свих параметара који се могу добити HeartPy анализом за сензоре на позицијама 1-5 дат је у Табели 10, док су вредности ових параметара за сензоре на позицијама 6 и 7 дате у Табели 11.

Табела 10. Приказ 13 параметара добијених HeartPu анализом за сензоре на позицијама 1-5.

| Положај | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--------------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| HR | 81,1 | 84,8 | 86,3 | 87,9 | 78,1 |
| BR | 11,5 | 12,1 | 15,7 | 12,6 | 17,4 |
| Величине у временском домену: | | | | | |
| IBI | 739,6 | 707,1 | 695,1 | 682,6 | 767,9 |
| SDNN | 165,9 | 182,9 | 153,5 | 94,7 | 134,5 |
| SDSD | 156,4 | 169,8 | 121,9 | 116,6 | 21,5 |
| RMSSD | 266,0 | 296,1 | 216,9 | 196,6 | 220,5 |
| PNN20 | 1,0 | 1,0 | 0,8 | 1,0 | 1,0 |
| PNN50 | 1,0 | 0,8 | 0,8 | 0,7 | 1,0 |
| MAD | 75,9 | 151,9 | 139,2 | 56,9 | 88,6 |
| Нелинеарне величине: | | | | | |
| SD1 | 110,6 | 204,2 | 134,8 | 138,8 | 141,4 |
| SD2 | 156,8 | 134,7 | 147,6 | 69,47 | 33,5 |
| S | 54478,9 | 86457,2 | 62529,9 | 30295,4 | 14876,9 |
| SD1/SD2 | 0,7 | 1,5 | 0,9 | 1,9 | 4,2 |

На основу података приказаних у Табели 10. може се уочити да стандардне девијације (SDNN и SDSD) и просечна апсолутна девијација (MAD) имају упоредиве вредности у случају пет наведених позиција. Међу њима, четврти положај поседује најниже вредности. Приказ параметара за преостала два положаја дат је у Табели 11.

Табела 11. Приказ 13 параметара добијених HeartPu анализом за сензоре на позицијама 6 и 7.

| Положај | 6 | 7 |
|--------------------------------------|---------|---------|
| HR | 100,5 | 109,9 |
| BR | 15,1 | 15,7 |
| Величине у временском домену: | | |
| IBI | 596,8 | 545,8 |
| SDNN | 132,6 | 161,9 |
| SDSD | 75,8 | 138,8 |
| RMSSD | 125,7 | 235,2 |
| PNN20 | 1,0 | 0,9 |
| PNN50 | 0,9 | 0,9 |
| MAD | 94,9 | 126,6 |
| Нелинеарне величине: | | |
| SD1 | 88,5 | 163,7 |
| SD2 | 103,2 | 148,7 |
| S | 28681,1 | 76438,3 |
| SD1/SD2 | 0,8 | 1,1 |

На основу података приказаних у Табели 11. уочавају се ниже вредности стандардних девијација и просечне апсолутне девијације на позицији 6. Међутим, без обзира на вредности девијација, ниједна од ове две позиције не даје задовољавајуће резултате за број удисаја и број откуцаја срца по минути, због чега ове позиције нису препоручљиве за позиционирање сензора.

6 Закључак

У оквиру ове дисертације извршена је оптимизација производње ласерски индукованог графена озрачивањем комерцијалног полиимида и лабораторијски синтетисаног умреженог натријум-алгината, као и детаљна физичкохемијска карактеризација, за примену у носивим сензорима.

У циљу испитивања утицаја радних параметара ласера на физичка и хемијска својства графена, припремљени су узорци применом различитих сетова параметара на полиимидном и алгинатном прекурзору. Својства припремљених узорака систематски су испитана физичкохемијским методама карактеризације, укључујући: раманску спектроскопију, скенирајућу електронску микроскопију са енергијски дисперзивном рендгенском спектроскопијом, рендгенску структурну анализу и трансмисиону електронску микроскопију. Наведеним методама карактеризације потврђено је формирање ласерски индукованог графена како на полиимиду, тако и на умреженом алгинату. Пронађени су оптимални радни параметри угљен-диоксидног ласера за индукцију графена на оба прекурсора. За графен индукован на натријум-алгинату оптимална физичка и хемијска својства добијена су при коришћењу снаге ласера од 8,4 W, брзине скенирања 300 mm/s и резолуције ласера која је износила 1400 DPI. При индукцији графена на полиимидном прекурзору, оптималан сет радних параметара подразумевао је снаге ласера из опсега 10,8-12 W, брзину скенирања од 600 mm/s и резолуцију ласера из опсега 600-800 DPI. Електричне отпорности припремљених узорака измерене методом четири тачке показале су знатно нижу вредност у случају графена индукованог на полиимидном прекурзору. Због тога је графен индукован на овом прекурзору одабран за примену у носивим сензорима.

За потребе конструисања сензора припремљени су правоугаони узорци ласерски индукованог графена, димензија 3x1 cm. Пиезорезистивно својство ласерски индукованог графена искоришћено је за праћење дисања и откуцаја срца. Израђене су три врсте сензора рада срца. Прва врста сензора била је базирана на филму ласерски индукованог графена на полиимидном супстрату. Другу врсту такође је чинио графен на полиимидном супстрату, али је „spin coating“ техником додат и заштитни слој од полидиметилсилоксана. Трећа врста сензора направљена је трансфером ласерски индукованог графена на полидиметилсилоксан. Након што су електрични контакти повезани са активном површином сензора сребрном пастом, сензор је постављен на позицији медијалне кубиталне вене, на подлактици субјекта који се налазио у стању мировања. Овако конструисани сензори повезани су на Keithley 2450 SMU уређај за електрична мерења. Мерења су извршена у режиму константне струје. Промена напона мерена је у временском периоду од неколико минута. Сва мерења упоредно су вршена и комерцијално доступним сензором, ради утврђивања тачности добијених резултата.

У случају сензора за праћење дисања, активну површину сензора такође је представљао ласерски индукован графен правоугаоног облика, димензија 3x1 cm. Праћено је дисање са сензором постављеним на седам различитих положаја на телу. Праћење промене напона система током дисања вршена је на исти начин као у случају сензора рада срца, уз поређење добијених резултата са комерцијалним сензором.

Сигнали рада срца и дисања анализирани су коришћењем Python HeartPy пакета алата. Овом врстом софтверске анализе израчунато је 13 физиолошких параметара који пружају комплетне информације о раду срца и дисању испитиваног субјекта. У случају сензора рада срца, утврђено је да је оптимална прва врста сензора. У случају сензора за праћење дисања, потврђена је могућност примене у реалном времену, без обзира на одабрани положај сензора. Ипак, усаглашеност вредности броја дисајних циклуса са реалним бројем и броја откуцаја срца по минути са бројем које је забележио референтни сензор присутна је у највећој мери када је сензор био позициониран у пределу ребара.

Овај рад представља прву демонстрацију директне ласерске индукције графена на умреженом натријум-алгинату и прву успешну примену HeartPy пакета алата у анализи сигнала сензора у развоју. Добијени резултати могли би да играју водећу улогу када је у питању индукција графена на биокompatibilним супстратима. Поред тога, комбинација хардвера и софтвера у овом раду представља једноставно применљив систем који истраживачима у области дизајна физиолошких сензора отвара могућности за широк дијапазон примена.

7 Литература

- [1] Chen Z, Ren W, Gao L, Liu B, Pei S and Cheng H M 2011 Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition *Nature Materials* 2011 10:6 **10** 424–8
- [2] Wang X, Zhang Y, Zhi C, Wang X, Tang D, Xu Y, Weng Q, Jiang X, Mitome M, Golberg D and Bando Y 2013 Three-dimensional strutted graphene grown by substrate-free sugar blowing for high-power-density supercapacitors *Nature Communications* 2013 4:1 **4** 1–8
- [3] Wu Z S, Winter A, Chen L, Sun Y, Turchanin A, Feng X and Müllen K 2012 Three-dimensional nitrogen and boron co-doped graphene for high-performance all-solid-state supercapacitors *Advanced Materials* **24** 5130–5
- [4] El-Kady M F, Strong V, Dubin S and Kaner R B 2012 Laser scribing of high-performance and flexible graphene-based electrochemical capacitors *Science (1979)* **335** 1326–30
- [5] Yang X, Cheng C, Wang Y, Qiu L and Li D 2013 Liquid-mediated dense integration of graphene materials for compact capacitive energy storage *Science (1979)* **341** 534–7
- [6] Lin J, Peng Z, Liu Y, Ruiz-Zepeda F, Ye R, Samuel E L G, Yacaman M J, Yakobson B I and Tour J M 2014 Laser-induced porous graphene films from commercial polymers *Nature Communications* 2014 5:1 **5** 1–8
- [7] Kaidarova A and Kosel J 2021 Physical Sensors Based on Laser-Induced Graphene: A Review *IEEE Sens J* **21** 12426–43
- [8] Ye R, James D K and Tour J M 2019 Laser-Induced Graphene: From Discovery to Translation *Advanced Materials* **31** 1803621
- [9] Ye R, Chyan Y, Zhang J, Li Y, Han X, Kittrell C and Tour J M 2017 Laser-Induced Graphene Formation on Wood *Advanced Materials* **29** 1702211
- [10] Vićentić T, Greco I, Iorio C S, Miskovic V, Bajuk-Bogdanovic D, Pasti I, Radulović K, Klenk S, Stimpel-Lindner T, Duesberg G S and Spasenović M 2023 Laser-induced graphene on cross-linked sodium alginate *Nanotechnology*
- [11] Heikenfeld J, Jajack A, Rogers J, Gutruf P, Tian L, Pan T, Li R, Khine M, Kim J, Wang J and Kim J 2018 Wearable sensors: modalities, challenges, and prospects *Lab Chip* **18** 217–48
- [12] Chen X, Luo F, Yuan M, Xie D, Shen L, Zheng K, Wang Z, Li X and Tao L Q 2019 A Dual-Functional Graphene-Based Self-Alarm Health-Monitoring E-Skin *Adv Funct Mater* **29** 1904706
- [13] Luo S, Hoang P T and Liu T 2016 Direct laser writing for creating porous graphitic structures and their use for flexible and highly sensitive sensor and sensor arrays *Carbon N Y* **96** 522–31
- [14] van Gent P, Farah H, van Nes N and van Arem B 2019 HeartPy: A novel heart rate algorithm for the analysis of noisy signals *Transp Res Part F Traffic Psychol Behav* **66** 368–78
- [15] Chen Z, Lau D, Teo J T, Ng S H, Yang X and Kei P L 2014 Simultaneous measurement of breathing rate and heart rate using a microbend multimode fiber optic sensor *J Biomed Opt* **19** 057001
- [16] Landau L D 1937 On the theory of phase transitions. II. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **11** 627

- [17] Peierls R 1935 Quelques propriétés typiques des corps solides *Annales de l'institut Henri Poincaré* **5** 177–222
- [18] Mermin N D 1968 Crystalline Order in Two Dimensions *Physical Review* **176** 250
- [19] Venables J A, Spiller G D T, Hanbucken M, Venables J A, Spiller G D T and Hanbucken M 1984 REVIEW ARTICLE: Nucleation and growth of thin films *RPPh* **47** 399–459
- [20] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V., Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V., Grigorieva I V. and Firsov A A 2004 Electric field effect in atomically thin carbon films *Science* **306** 666–9
- [21] Wickramaratne D, Weston L and Van De Walle C G 2018 Monolayer to Bulk Properties of Hexagonal Boron Nitride *Journal of Physical Chemistry C* **122** 25524–9
- [22] Bianco A, Cheng H M, Enoki T, Gogotsi Y, Hurt R H, Koratkar N, Kyotani T, Monthieux M, Park C R, Tascon J M D and Zhang J 2013 All in the graphene family – A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials *Carbon N Y* **65** 1–6
- [23] Partoens B and Peeters F M 2006 From graphene to graphite: Electronic structure around the K point *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* **74** 075404
- [24] Cooper D R, D'Anjou B, Ghattamaneni N, Harack B, Hilke M, Horth A, Majlis N, Massicotte M, Vandsburger L, Whiteway E and Yu V 2012 Experimental Review of Graphene *ISRN Condensed Matter Physics* **2012** 1–56
- [25] Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R, Novoselov K S and Geim A K 2009 The electronic properties of graphene *Rev Mod Phys* **81** 109–62
- [26] Yang G, Li L, Lee W B and Ng M C 2018 Structure of graphene and its disorders: a review *Sci Technol Adv Mater* **19** 613–48
- [27] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V., Jiang D, Katsnelson M I, Grigorieva I V., Dubonos S V. and Firsov A A 2005 Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene *Nature* **2005 438:7065** **438** 197–200
- [28] Bolotin K I, Sikes K J, Jiang Z, Klima M, Fudenberg G, Hone J, Kim P and Stormer H L 2008 Ultrahigh electron mobility in suspended graphene *Solid State Commun* **146** 351–5
- [29] Blake P, Brimicombe P D, Nair R R, Booth T J, Jiang D, Schedin F, Ponomarenko L A, Morozov S V., Gleeson H F, Hill E W, Geim A K and Novoselov K S 2008 Graphene-based liquid crystal device *Nano Lett* **8** 1704–8
- [30] Wang X, Zhi L and Müllen K 2008 Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells *Nano Lett* **8** 323–7
- [31] Lee C, Wei X, Kysar J W and Hone J 2008 Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene *Science (1979)* **321** 385–8
- [32] Frank I W, Tanenbaum D M, van der Zande A M and McEuen P L 2007 Mechanical properties of suspended graphene sheets *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* **25** 2558–61
- [33] Ansari S and Giannelis E P 2009 Functionalized graphene sheet—Poly(vinylidene fluoride) conductive nanocomposites *J Polym Sci B Polym Phys* **47** 888–97

- [34] Cai D, Yusoh K and Song M 2009 The mechanical properties and morphology of a graphite oxide nanoplatelet/polyurethane composite *Nanotechnology* **20**
- [35] Dresselhaus M S and Dresselhaus G 2002 Intercalation compounds of graphite *Adv Phys* **51** 1–186
- [36] Saqib Shams S, Zhang R and Zhu J 2015 Graphene synthesis: a Review *Materials Science-Poland* **33** 566–78
- [37] Kondo D, Yagi K, Sato M, Nihei M, Awano Y, Sato S and Yokoyama N 2011 Selective synthesis of carbon nanotubes and multi-layer graphene by controlling catalyst thickness *Chem Phys Lett* **514** 294–300
- [38] An H, Lee W J and Jung J 2011 Graphene synthesis on Fe foil using thermal CVD *Current Applied Physics* **11** S81–5
- [39] Sutter P W, Albrecht P M and Sutter E A 2010 Graphene growth on epitaxial Ru thin films on sapphire *Appl Phys Lett* **97**
- [40] Ago H, Ito Y, Mizuta N, Yoshida K, Hu B, Orofeo C M, Tsuji M, Ikeda K I and Mizuno S 2010 Epitaxial chemical vapor deposition growth of single-layer graphene over cobalt film crystallized on sapphire *ACS Nano* **4** 7407–14
- [41] Zhan N, Wang G and Liu J 2011 Cobalt-assisted large-area epitaxial graphene growth in thermal cracker enhanced gas source molecular beam epitaxy *Appl Phys A Mater Sci Process* **105** 341–5
- [42] Wang S M, Pei Y H, Wang X, Wang H, Meng Q N, Tian H W, Zheng X L, Zheng W T and Liu Y C 2010 Synthesis of graphene on a polycrystalline Co film by radio-frequency plasma-enhanced chemical vapour deposition *J Phys D Appl Phys* **43** 455402
- [43] Roth S, Osterwalder J and Greber T 2011 Synthesis of epitaxial graphene on rhodium from 3-pentanone
- [44] Rut'kov E V., Kuz'michev A V. and Gall' N R 2011 Carbon interaction with rhodium surface: Adsorption, dissolution, segregation, growth of graphene layers *Physics of the Solid State* **53** 1092–8
- [45] Vo-Van C, Kimouche A, Reserbat-Plantey A, Fruchart O, Bayle-Guillemaud P, Bendiab N and Coraux J 2011 Epitaxial graphene prepared by chemical vapor deposition on single crystal thin iridium films on sapphire *Appl Phys Lett* **98**
- [46] Reina A, Thiele S, Jia X, Bhaviripudi S, Dresselhaus M S, Schaefer J A and Kong J 2010 Growth of large-area single- and Bi-layer graphene by controlled carbon precipitation on polycrystalline Ni surfaces *Nano Research* 2009 2:6 **2** 509–16
- [47] Liu N, Fu L, Dai B, Yan K, Liu X, Zhao R, Zhang Y and Liu Z 2011 Universal segregation growth approach to wafer-size graphene from non-noble metals *Nano Lett* **11** 297–303
- [48] Mattevi C, Kim H and Chhowalla M 2011 A review of chemical vapour deposition of graphene on copper *J Mater Chem* **21** 3324–34
- [49] Weatherup R S, Bayer B C, Blume R, Ducati C, Baetz C, Schlögl R and Hofmann S 2011 In situ characterization of alloy catalysts for low-temperature graphene growth *Nano Lett* **11** 4154–60

- [50] Dai B, Fu L, Zou Z, Wang M, Xu H, Wang S and Liu Z 2011 Rational design of a binary metal alloy for chemical vapour deposition growth of uniform single-layer graphene *Nature Communications* **2**:1 2 1–6
- [51] John R, Ashokreddy A, Vijayan C and Pradeep T 2011 Single- and few-layer graphene growth on stainless steel substrates by direct thermal chemical vapor deposition *Nanotechnology* **22** 165701
- [52] Kobayashi T, Bando M, Kimura N, Shimizu K, Kadono K, Umezu N, Miyahara K, Hayazaki S, Nagai S, Mizuguchi Y, Murakami Y and Hobara D 2013 Production of a 100-m-long high-quality graphene transparent conductive film by roll-to-roll chemical vapor deposition and transfer process *Appl Phys Lett* **102**
- [53] Yang X, Zhang G, Prakash J, Chen Z, Gauthier M and Sun S 2019 Chemical vapour deposition of graphene: layer control, the transfer process, characterisation, and related applications *Int Rev Phys Chem* **38** 149–99
- [54] Sun Z, Yan Z, Yao J, Beitler E, Zhu Y and Tour J M 2010 Growth of graphene from solid carbon sources *Nature* **468**:7323 **468** 549–52
- [55] Yao Y, Li Z, Lin Z, Moon K S, Agar J and Wong C 2011 Controlled growth of multilayer, few-layer, and single-layer graphene on metal substrates *Journal of Physical Chemistry C* **115** 5232–8
- [56] Forbeaux I, Themlin J M and Debever J M 1999 High-temperature graphitization of the 6H-SiC (0001) face *Surf Sci* **442** 9–18
- [57] Yazdi G R, Iakimov T and Yakimova R 2016 Epitaxial Graphene on SiC: A Review of Growth and Characterization *Crystals* **2016**, Vol. 6, Page 53 **6** 53
- [58] Witomska S, Leydecker T, Ciesielski A and Samorì P 2019 Production and Patterning of Liquid Phase–Exfoliated 2D Sheets for Applications in Optoelectronics *Adv Funct Mater* **29** 1901126
- [59] Yi M and Shen Z 2015 A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene *J Mater Chem A Mater* **3** 11700–15
- [60] Whitener K E and Sheehan P E 2014 Graphene synthesis *Diam Relat Mater* **46** 25–34
- [61] Dreyfus R W 1992 CN temperatures above laser ablated polyimide *Applied Physics A Solids and Surfaces* **55** 335–9
- [62] Biswas R K, Farid N, O’Connor G and Scully P 2020 Improved conductivity of carbonized polyimide by CO₂ laser graphitization *J Mater Chem C Mater* **8** 4493–501
- [63] Li G, Law W C and Chan K C 2018 Floating, highly efficient, and scalable graphene membranes for seawater desalination using solar energy *Green Chemistry* **20** 3689–95
- [64] Braun R, Nowak R, Hess P, Oetzmann H and Schmidt C 1989 Photoablation of polyimide with IR and UV laser radiation *Appl Surf Sci* **43** 352–7
- [65] Li G 2020 Direct laser writing of graphene electrodes *J Appl Phys* **127**

- [66] Kumar P, Subrahmanyam K S and Rao C N R 2012 GRAPHENE PRODUCED BY RADIATION-INDUCED REDUCTION OF GRAPHENE OXIDE <https://doi.org/10.1142/S0219581X11008824> **10** 559–66
- [67] Carvalho A F, Fernandes A J S, Leitão C, Deuermeier J, Marques A C, Martins R, Fortunato E and Costa F M 2018 Laser-Induced Graphene Strain Sensors Produced by Ultraviolet Irradiation of Polyimide *Adv Funct Mater* **28**
- [68] Stanford M G, Zhang C, Fowlkes J D, Hoffman A, Ivanov I N, Rack P D and Tour J M 2020 High-Resolution Laser-Induced Graphene. Flexible Electronics beyond the Visible Limit *ACS Appl Mater Interfaces* **12** 10902–7
- [69] Chen Y, Long J, Zhou S, Shi D, Huang Y, Chen X, Gao J, Zhao N and Wong C P 2019 UV Laser-Induced Polyimide-to-Graphene Conversion: Modeling, Fabrication, and Application *Small Methods* **3**
- [70] Zhang Z, Song M, Hao J, Wu K, Li C and Hu C 2018 Visible light laser-induced graphene from phenolic resin: A new approach for directly writing graphene-based electrochemical devices on various substrates *Carbon N Y* **127** 287–96
- [71] Romero F J, Salinas-Castillo A, Rivadeneyra A, Albrecht A, Godoy A, Morales D P and Rodriguez N 2018 In-Depth Study of Laser Diode Ablation of Kapton Polyimide for Flexible Conductive Substrates *Nanomaterials 2018, Vol. 8, Page 517* **8** 517
- [72] Srinivasan R and Leigh W J 1982 Ablative Photodecomposition: Action of Far-Ultraviolet (193 nm) Laser Radiation on Poly(ethylene terephthalate) Films *J Am Chem Soc* **104** 6784–5
- [73] Chatani S, Kloxin C J and Bowman C N 2014 The power of light in polymer science: photochemical processes to manipulate polymer formation, structure, and properties *Polym Chem* **5** 2187–201
- [74] Arnold N, Bityurin N and Bäuerle D 1999 Laser-induced thermal degradation and ablation of polymers: bulk model *Appl Surf Sci* **138–139** 212–7
- [75] Dreyfus R W 1992 CN temperatures above laser ablated polyimide *Applied Physics A Solids and Surfaces* **55** 335–9
- [76] Schmidt H, Ihlemann J, Wolff-Rottke B, Luther K and Troe J 1998 Ultraviolet laser ablation of polymers: spot size, pulse duration, and plume attenuation effects explained *J Appl Phys* **83** 5458–68
- [77] Kawasaki T, Sakai T, Zen H, Sumitomo Y, Nogami K, Hayakawa K, Yaji T, Ohta T, Tsukiyama K and Hayakawa Y 2020 Cellulose Degradation by Infrared Free Electron Laser *Energy and Fuels* **34** 9064–8
- [78] Kawasaki T, Zen H, Sakai T, Sumitomo Y, Nogami K, Hayakawa K, Yaji T, Ohta T, Nagata T and Hayakawa Y 2022 Degradation of Lignin by Infrared Free Electron Laser *Polymers (Basel)* **14** 2401
- [79] Cogulet A, Blanchet P and Landry V 2016 Wood degradation under UV irradiation: A lignin characterization *J Photochem Photobiol B* **158** 184–91
- [80] Peng Z, Ye R, Mann J A, Zakhidov D, Li Y, Smalley P R, Lin J and Tour J M 2015 Flexible Boron-Doped Laser-Induced Graphene Microsupercapacitors *ACS Nano* **9** 5868–75

- [81] Li Y, Luong D X, Zhang J, Tarkunde Y R, Kittrell C, Sargunraj F, Ji Y, Arnusch C J and Tour J M 2017 Laser-Induced Graphene in Controlled Atmospheres: From Superhydrophilic to Superhydrophobic Surfaces *Advanced Materials* **29** 1700496
- [82] Carvalho A F, Fernandes A J S, Leitão C, Deuermeier J, Marques A C, Martins R, Fortunato E and Costa F M 2018 Laser-Induced Graphene Strain Sensors Produced by Ultraviolet Irradiation of Polyimide *Adv Funct Mater* **28** 1805271
- [83] Shokurov A V. and Menon C 2023 Laser-Induced Graphene Electrodes for Electrochemistry Education and Research *J Chem Educ* **100** 2411–7
- [84] Singh S P, Li Y, Zhang J, Tour J M and Arnusch C J 2018 Sulfur-Doped Laser-Induced Porous Graphene Derived from Polysulfone-Class Polymers and Membranes *ACS Nano* **12** 289–97
- [85] Lamberti A, Serrapede M, Ferraro G, Fontana M, Perrucci F, Bianco S, Chiolerio A and Bocchini S 2017 All-SPEEK flexible supercapacitor exploiting laser-induced graphenization *2d Mater* **4** 035012
- [86] Wang L, Wang Z, Bakhtiyari A N and Zheng H 2020 A Comparative Study of Laser-Induced Graphene by CO₂ Infrared Laser and 355 nm Ultraviolet (UV) Laser *Micromachines* **2020**, Vol. 11, Page 1094 **11** 1094
- [87] Vashisth A, Kowalik M, Geringer J C, Ashraf C, Van Duin A C T and Green M J 2020 ReaxFF Simulations of Laser-Induced Graphene (LIG) Formation for Multifunctional Polymer Nanocomposites *ACS Appl Nano Mater* **3** 1881–90
- [88] Cogulet A, Blanchet P and Landry V 2016 Wood degradation under UV irradiation: A lignin characterization *J Photochem Photobiol B* **158** 184–91
- [89] Kawasaki T, Zen H, Sakai T, Sumitomo Y, Nogami K, Hayakawa K, Yaji T, Ohta T, Nagata T and Hayakawa Y 2022 Degradation of Lignin by Infrared Free Electron Laser *Polymers (Basel)* **14** 2401
- [90] Kawamoto H 2017 Lignin pyrolysis reactions *Journal of Wood Science* **2017** 63:2 **63** 117–32
- [91] Alherech M, Omolabake S, Holland C M, Klinger G E, Hegg E L and Stahl S S 2021 From Lignin to Valuable Aromatic Chemicals: Lignin Depolymerization and Monomer Separation via Centrifugal Partition Chromatography *ACS Cent Sci* **7** 1831–7
- [92] Kawamoto H 2017 Lignin pyrolysis reactions *Journal of Wood Science* **2017** 63:2 **63** 117–32
- [93] Meng Q, Yan J, Wu R, Liu H, Sun Y, Wu N N, Xiang J, Zheng L, Zhang J and Han B 2021 Sustainable production of benzene from lignin *Nature Communications* **2021** 12:1 **12** 1–12
- [94] White R H 1987 Effect of Lignin Content and Extractives on the Higher Heating Value of Wood *Wood and Fiber Science* 446–52
- [95] Mota G S, Sartori C J, Ferreira J, Miranda I, Quilhó T, Mori F A and Pereira H 2016 Cellular structure and chemical composition of cork from *Plathymenia reticulata* occurring in the Brazilian Cerrado *Ind Crops Prod* **90** 65–75
- [96] Daud W M A W and Ali W S W 2004 Comparison on pore development of activated carbon produced from palm shell and coconut shell *Bioresour Technol* **93** 63–9

- [97] Liang S and McDonald A G 2014 Chemical and thermal characterization of potato peel waste and its fermentation residue as potential resources for biofuel and bioproducts production *J Agric Food Chem* **62** 8421–9
- [98] Wiedemeier D B, Abiven S, Hockaday W C, Keiluweit M, Kleber M, Masiello C A, McBeath A V., Nico P S, Pyle L A, Schneider M P W, Smernik R J, Wiesenberger G L B and Schmidt M W I 2015 Aromaticity and degree of aromatic condensation of char *Org Geochem* **78** 135–43
- [99] Wohler M, Benselfelt T, Wågberg L, Furó I, Berglund L A and Wohler J 2022 Cellulose and the role of hydrogen bonds: not in charge of everything *Cellulose* **29** 1–23
- [100] Bajpai P 2018 Wood and Fiber Fundamentals *Biermann's Handbook of Pulp and Paper* 19–74
- [101] Chyan Y, Ye R, Li Y, Singh S P, Arnusch C J and Tour J M 2018 Laser-Induced Graphene by Multiple Lasing: Toward Electronics on Cloth, Paper, and Food *ACS Nano* **12** 2176–83
- [102] Lee S, Eun J and Jeon S 2020 Facile fabrication of a highly efficient moisture-driven power generator using laser-induced graphitization under ambient conditions *Nano Energy* **68** 104364
- [103] Zhao P, Bhattacharya G, Fishlock S J, Guy J G M, Kumar A, Tsonos C, Yu Z, Raj S, McLaughlin J A, Luo J and Soin N 2020 Replacing the metal electrodes in triboelectric nanogenerators: High-performance laser-induced graphene electrodes *Nano Energy* **75** 104958
- [104] Yao Y, Duan X, Niu M, Luo J, Wang R and Liu T 2019 One-step process for direct laser writing carbonization of NH₄H₂PO₄ treated cellulose paper and its use for facile fabrication of multifunctional force sensors with corrugated structures *Cellulose* **26** 7423–35
- [105] Chyan Y, Ye R, Li Y, Singh S P, Arnusch C J and Tour J M 2018 Laser-Induced Graphene by Multiple Lasing: Toward Electronics on Cloth, Paper, and Food *ACS Nano* **12** 2176–83
- [106] Claro P I C, Marques A C, Cunha I, Martins R F P, Pereira L M N, Marconcini J M, Mattoso L H C and Fortunato E 2021 Tuning the Electrical Properties of Cellulose Nanocrystals through Laser-Induced Graphitization for UV Photodetectors *ACS Appl Nano Mater* **4** 8262–72
- [107] Chyan Y, Cohen J, Wang W, Zhang C and Tour J M 2019 Graphene Art *ACS Appl Nano Mater* **2** 3007–11
- [108] Kolar J, Strlic M, Pentzien S and Kautek W 2000 Near-UV, visible and IR pulsed laser light interaction with cellulose *Applied Physics A* 2000 71:1 **71** 87–90
- [109] Chyan Y, Ye R, Li Y, Singh S P, Arnusch C J and Tour J M 2018 Laser-Induced Graphene by Multiple Lasing: Toward Electronics on Cloth, Paper, and Food *ACS Nano* **12** 2176–83
- [110] Wu Z S, Parvez K, Winter A, Vieker H, Liu X, Han S, Turchanin A, Feng X and Müllen K 2014 Layer-by-layer assembled heteroatom-doped graphene films with ultrahigh volumetric capacitance and rate capability for micro-supercapacitors *Advanced Materials* **26** 4552–8
- [111] Panchakarla L S, Subrahmanyam K S, Saha S K, Govindaraj A, Krishnamurthy H R, Waghmare U V. and Rao C N R 2009 Synthesis, Structure, and Properties of Boron- and Nitrogen-Doped Graphene *Advanced Materials* **21** 4726–30

- [112] Ye R, Del Angel-Vicente P, Liu Y, Arellano-Jimenez M J, Peng Z, Wang T, Li Y, Yakobson B I, Wei S H, Yacaman M J and Tour J M 2015 High-Performance Hydrogen Evolution from MoS₂(1-x) P(x) Solid Solution. *Adv Mater* **28** 1427–32
- [113] Zhu Y Q, Hsu W K, Kroto H W and Walton D R M 2002 An Alternative Route to NbS₂ Nanotubes *Journal of Physical Chemistry B* **106** 7623–6
- [114] Bustarret E, Marcenat C, Achatz P, Kačmarčík J, Lévy F, Huxley A, Ortéga L, Bourgeois E, Blase X, Débarre D and Boulmer J 2006 Superconductivity in doped cubic silicon *Nature* **444** 465–8
- [115] Geim A K 2009 Graphene: Status and Prospects *Science (1979)* **324** 1530–4
- [116] Chen G, Liu Y, Liu F and Zhang X 2014 Fabrication of three-dimensional graphene foam with high electrical conductivity and large adsorption capability *Appl Surf Sci* **311** 808–15
- [117] Bolotin K I, Sikes K J, Jiang Z, Klima M, Fudenberg G, Hone J, Kim P and Stormer H L 2008 Ultrahigh electron mobility in suspended graphene *Solid State Commun* **146** 351–5
- [118] Zhang J, Lv W, Tao Y, He Y B, Wang D W, You C H, Li B, Kang F and Yang Q H 2015 Ultrafast high-volumetric sodium storage of folded-graphene electrodes through surface-induced redox reactions *Energy Storage Mater* **1** 112–8
- [119] Liang Y, Li Y, Wang H, Zhou J, Wang J, Regier T and Dai H 2011 Co₃O₄ nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction *Nat Mater* **10** 780–6
- [120] Ye R, Liu Y, Peng Z, Wang T, Jalilov A S, Yakobson B I, Wei S H and Tour J M 2017 High Performance Electrocatalytic Reaction of Hydrogen and Oxygen on Ruthenium Nanoclusters *ACS Appl Mater Interfaces* **9** 3785–91
- [121] Lee Y, Kwon J, Hwang E, Ra C H, Yoo W J, Ahn J H, Park J H and Cho J H 2015 High-Performance Perovskite–Graphene Hybrid Photodetector *Advanced Materials* **27** 41–6
- [122] Duy L X, Peng Z, Li Y, Zhang J, Ji Y and Tour J M 2018 Laser-induced graphene fibers *Carbon N Y* **126** 472–9
- [123] Sopronyi M, Sima F, Vaultot C, Delmotte L, Bahouka A and Ghimbeu C M 2016 Direct synthesis of graphitic mesoporous carbon from green phenolic resins exposed to subsequent UV and IR laser irradiations *Scientific Reports 2016 6:1* **6** 1–13
- [124] Chen Y, Long J, Xie B, Kuang Y, Chen X, Hou M, Gao J, Liu H, He Y and Wong C P 2022 One-Step Ultraviolet Laser-Induced Fluorine-Doped Graphene Achieving Superhydrophobic Properties and Its Application in Deicing *ACS Appl Mater Interfaces* **14** 4647–55
- [125] Kulyk B, Silva B F R, Carvalho A F, Silvestre S, Fernandes A J S, Martins R, Fortunato E and Costa F M 2021 Laser-Induced Graphene from Paper for Mechanical Sensing *ACS Appl Mater Interfaces* **13** 10210–21
- [126] Lamberti A, Perrucci F, Caprioli M, Serrapede M, Fontana M, Bianco S, Ferrero S and Tresso E 2017 New insights on laser-induced graphene electrodes for flexible supercapacitors: tunable morphology and physical properties *Nanotechnology* **28** 174002
- [127] Rahimi R, Ochoa M, Yu W and Ziaie B 2015 Highly stretchable and sensitive unidirectional strain sensor via laser carbonization *ACS Appl Mater Interfaces* **7** 4463–70

- [128] Park H, Kim M, Kim B G and Kim Y H 2020 Electronic Functionality Encoded Laser-Induced Graphene for Paper Electronics *ACS Appl Nano Mater* **3** 6899–904
- [129] Chen C F, Qin W M and Huang X A 2008 Characterization and thermal degradation of polyimides derived from ODP A and several alicyclic-containing diamines *Polym Eng Sci* **48** 1151–6
- [130] Kononenko T V., Pimenov S M, Kononenko V V., Zavedeev E V., Konov V I, Dumitru G and Romano V 2004 Laser-induced spallation in diamond-like carbon films *Appl Phys A Mater Sci Process* **79** 543–9
- [131] Singh E, Chen Z, Houshmand F, Ren W, Peles Y, Cheng H M and Koratkar N 2013 Superhydrophobic Graphene Foams *Small* **9** 75–80
- [132] Lamberti A, Perrucci F, Caprioli M, Serrapede M, Fontana M, Bianco S, Ferrero S and Tresso E 2017 New insights on laser-induced graphene electrodes for flexible supercapacitors: tunable morphology and physical properties *Nanotechnology* **28**
- [133] Cai J, Lv C and Watanabe A 2016 Cost-effective fabrication of high-performance flexible all-solid-state carbon micro-supercapacitors by blue-violet laser direct writing and further surface treatment *J Mater Chem A Mater* **4** 1671–9
- [134] Mamleyev E R, Heissler S, Nefedov A, Weidler P G, Nordin N, Kudryashov V V., Länge K, MacKinnon N and Sharma S 2019 Laser-induced hierarchical carbon patterns on polyimide substrates for flexible urea sensors *npj Flexible Electronics* 2019 3:1 **3** 1–11
- [135] Ye R, Chyan Y, Zhang J, Li Y, Han X, Kittrell C and Tour J M 2017 Laser-Induced Graphene Formation on Wood *Advanced Materials* **29** 1702211
- [136] Singh S P, Li Y, Zhang J, Tour J M and Arnusch C J 2018 Sulfur-Doped Laser-Induced Porous Graphene Derived from Polysulfone-Class Polymers and Membranes *ACS Nano* **12** 289–97
- [137] Rahimi R, Ochoa M, Yu W and Ziaie B 2015 Highly stretchable and sensitive unidirectional strain sensor via laser carbonization *ACS Appl Mater Interfaces* **7** 4463–70
- [138] Tittle C M, Yilman D, Pope M A and Backhouse C J 2018 Robust Superhydrophobic Laser-Induced Graphene for Desalination Applications *Adv Mater Technol* **3** 1700207
- [139] Ye R, Peng Z, Wang T, Xu Y, Zhang J, Li Y, Nilewski L G, Lin J and Tour J M 2015 In Situ Formation of Metal Oxide Nanocrystals Embedded in Laser-Induced Graphene *ACS Nano* **9** 9244–51
- [140] Li L, Zhang J, Peng Z, Li Y, Gao C, Ji Y, Ye R, Kim N D, Zhong Q, Yang Y, Fei H, Ruan G and Tour J M 2016 High-Performance Pseudocapacitive Microsupercapacitors from Laser-Induced Graphene *Advanced Materials* **28** 838–45
- [141] Zhang J, Ren M, Li Y and Tour J M 2018 In Situ Synthesis of Efficient Water Oxidation Catalysts in Laser-Induced Graphene *ACS Energy Lett* **3** 677–83
- [142] Luong D X, Yang K, Yoon J, Singh S P, Wang T, Arnusch C J and Tour J M 2019 Laser-Induced Graphene Composites as Multifunctional Surfaces *ACS Nano*
- [143] Li Z, Lin J, Li B, Yu C, Wang H and Li Q 2021 Construction of heteroatom-doped and three-dimensional graphene materials for the applications in supercapacitors: A review *J Energy Storage* **44** 103437

- [144] Li L, Zhou M, Jin L, Liu L, Mo Y, Li X, Mo Z, Liu Z, You S and Zhu H 2019 Research Progress of the Liquid-Phase Exfoliation and Stable Dispersion Mechanism and Method of Graphene *Front Mater* **6** 325
- [145] Clerici F, Fontana M, Bianco S, Serrapede M, Perrucci F, Ferrero S, Tresso E and Lamberti A 2016 In situ MoS₂ Decoration of Laser-Induced Graphene as Flexible Supercapacitor Electrodes *ACS Appl Mater Interfaces* **8** 10459–65
- [146] Chhetry A, Sharifuzzaman M, Yoon H, Sharma S, Xuan X and Park J Y 2019 MoS₂-Decorated Laser-Induced Graphene for a Highly Sensitive, Hysteresis-free, and Reliable Piezoresistive Strain Sensor *ACS Appl Mater Interfaces*
- [147] Zhang F, Alhajji E, Lei Y, Kurra N and Alshareef H N 2018 Highly Doped 3D Graphene Nanion Battery Anode by Laser Scribing Polyimide Films in Nitrogen Ambient *Adv Energy Mater* **8** 1800353
- [148] Pang Y, Yang Z, Han X, Jian J, Li Y, Wang X, Qiao Y, Yang Y and Ren T L 2018 Multifunctional Mechanical Sensors for Versatile Physiological Signal Detection *ACS Appl Mater Interfaces* **10** 44173–82
- [149] Vićentić T, Rašljić Rafajilović M, Ilić S D, Koteska B, Madevska Bogdanova A, Pašti I A, Lehoccki F and Spasenović M 2022 Laser-Induced Graphene for Heartbeat Monitoring with HeartPy Analysis *Sensors 2022, Vol. 22, Page 6326* **22** 6326
- [150] Madevska Bogdanova A, Koteska B, Vićentić T, D. Ilić S, Tomić M and Spasenović M 2024 Blood Oxygen Saturation Estimation with Laser-Induced Graphene Respiration Sensor ed C Michel *J Sens* **2024** 1–10
- [151] Kaidarova A, Khan M A, Marengo M, Swanepoel L, Przybysz A, Muller C, Fahlman A, Buttner U, Geraldi N R, Wilson R P, Duarte C M and Kosel J 2019 Wearable multifunctional printed graphene sensors *npj Flexible Electronics* 2019 3:1 **3** 1–10
- [152] Kaidarova A, Alsharif N, Oliveira B N M, Marengo M, Geraldi N R, Duarte C M and Kosel J 2020 Laser-Printed, Flexible Graphene Pressure Sensors *Global Challenges* **4**
- [153] Cao H, Thakar S K, Oseng M L, Nguyen C M, Jebali C, Kouki A B and Chiao J C 2015 Development and Characterization of a Novel Interdigitated Capacitive Strain Sensor for Structural Health Monitoring *IEEE Sens J* **15** 6542–8
- [154] Stanford M G, Li J T, Chyan Y, Wang Z, Wang W and Tour J M 2019 Laser-Induced Graphene Triboelectric Nanogenerators *ACS Nano* **13** 7166–74
- [155] Zhao P, Bhattacharya G, Fishlock S J, Guy J G M, Kumar A, Tsonos C, Yu Z, Raj S, McLaughlin J A, Luo J and Soin N 2020 Replacing the metal electrodes in triboelectric nanogenerators: High-performance laser-induced graphene electrodes *Nano Energy* **75** 104958
- [156] Bobinger M R, Romero F J, Salinas-Castillo A, Becherer M, Lugli P, Morales D P, Rodríguez N and Rivadeneyra A 2019 Flexible and robust laser-induced graphene heaters photothermally scribed on bare polyimide substrates *Carbon N Y* **144** 116–26
- [157] Huang L, Xu S, Wang Z, Xue K, Su J, Song Y, Chen S, Zhu C, Tang B Z and Ye R 2020 Self-Reporting and Photothermally Enhanced Rapid Bacterial Killing on a Laser-Induced Graphene Mask *ACS Nano* **14** 12045–53

- [158] Stanford M G, Li J T, Chen Y, Mchugh E A, Liopo A, Xiao H and Tour J M 2019 Self-Sterilizing Laser-Induced Graphene Bacterial Air Filter *ACS Nano* **13** 11912–20
- [159] Yang L, Yi N, Zhu J, Cheng Z, Yin X, Zhang X, Zhu H and Cheng H 2020 Novel gas sensing platform based on a stretchable laser-induced graphene pattern with self-heating capabilities *J Mater Chem A Mater* **8** 6487–500
- [160] Huang L, Su J, Song Y and Ye R 2020 Laser-Induced Graphene: En Route to Smart Sensing *Nano-Micro Letters 2020 12:1* **12** 1–17
- [161] Tao L Q, Tian H, Liu Y, Ju Z Y, Pang Y, Chen Y Q, Wang D Y, Tian X G, Yan J C, Deng N Q, Yang Y and Ren T L 2017 An intelligent artificial throat with sound-sensing ability based on laser induced graphene *Nature Communications 2017 8:1* **8** 1–8
- [162] Zhang P, Tang X, Pang Y, Bi M, Li X, Yu J, Zhang J, Yuan M and Luo F 2020 Flexible laser-induced-graphene omnidirectional sound device *Chem Phys Lett* **745** 137275
- [163] Wang Z, Wang X, Li M, Gao Y, Hu Z, Nan T, Liang X, Chen H, Yang J, Cash S and Sun N X 2016 Highly Sensitive Flexible Magnetic Sensor Based on Anisotropic Magnetoresistance Effect *Adv Mater* **28** 9370–7
- [164] Kaidarova A, Almoudi A, Allagani R M, Marengo M, Khan M A, Buttner U, Duarte C M and Kosel J 2019 Flexible and Multi-Functional Graphene Sensor Platform *FLEPS 2019 - IEEE International Conference on Flexible and Printable Sensors and Systems, Proceedings*
- [165] Li G, Law W C and Chan K C 2018 Floating, highly efficient, and scalable graphene membranes for seawater desalination using solar energy *Green Chemistry* **20** 3689–95
- [166] Xie Y, Zhang C, Su J W, Deng H, Zhang C and Lin J 2019 Rapid Synthesis of Zeolitic Imidazole Frameworks in Laser-Induced Graphene Microreactors *ChemSusChem* **12** 473–9
- [167] Krystyjan M, Khachatryan G, Khachatryan K, Konieczna-Molenda A, Grzesiakowska A, Kuchta-Gładysz M, Kawecka A, Grzebieniarz W and Nowak N 2022 The Functional and Application Possibilities of Starch/Chitosan Polymer Composites Modified by Graphene Oxide *International Journal of Molecular Sciences 2022, Vol. 23, Page 5956* **23** 5956
- [168] Zhang Z, Zhu H, Zhang W, Zhang Z, Lu J, Xu K, Liu Y and Saetang V 2023 A review of laser-induced graphene: From experimental and theoretical fabrication processes to emerging applications *Carbon N Y* **214** 118356
- [169] Han T, Nag A, Simorangkir R B V B, Afsarimanesh N, Liu H, Mukhopadhyay S C, Xu Y, Zhadobov M and Sauleau R 2019 Multifunctional Flexible Sensor Based on Laser-Induced Graphene *Sensors 2019, Vol. 19, Page 3477* **19** 3477
- [170] Wu D, Peng Q, Wu S, Wang G, Deng L, Tai H, Wang L, Yang Y, Dong L, Zhao Y, Zhao J, Sun D and Lin L 2018 A Simple Graphene NH₃ Gas Sensor via Laser Direct Writing *Sensors 2018, Vol. 18, Page 4405* **18** 4405
- [171] Yang Y, Song Y, Bo X, Min J, Pak O S, Zhu L, Wang M, Tu J, Kogan A, Zhang H, Hsiai T K, Li Z and Gao W 2019 A laser-engraved wearable sensor for sensitive detection of uric acid and tyrosine in sweat *Nature Biotechnology 2019 38:2* **38** 217–24
- [172] Mamleyev E R, Heissler S, Nefedov A, Weidler P G, Nordin N, Kudryashov V V., Länge K, MacKinnon N and Sharma S 2019 Laser-induced hierarchical carbon patterns on polyimide substrates for flexible urea sensors *npj Flexible Electronics 2019 3:1* **3** 1–11

- [173] Yagati A K, Behrent A, Beck S, Rink S, Goeferich A M, Min J, Lee M H and Baeumner A J 2020 Laser-induced graphene interdigitated electrodes for label-free or nanolabel-enhanced highly sensitive capacitive aptamer-based biosensors *Biosens Bioelectron* **164** 112272
- [174] Hui X, Xuan X, Kim J and Park J Y 2019 A highly flexible and selective dopamine sensor based on Pt-Au nanoparticle-modified laser-induced graphene *Electrochim Acta* **328** 135066
- [175] Dosi M, Lau I, Zhuang Y, Simakov D S A, Fowler M W and Pope M A 2019 Ultrasensitive Electrochemical Methane Sensors Based on Solid Polymer Electrolyte-Infused Laser-Induced Graphene *ACS Appl Mater Interfaces* **11** 6166–73
- [176] Zhu J, Cho M, Li Y, Cho I, Suh J H, Orbe D Del, Jeong Y, Ren T L and Park I 2019 Biomimetic Turbinate-like Artificial Nose for Hydrogen Detection Based on 3D Porous Laser-Induced Graphene *ACS Appl Mater Interfaces* **11** 24386–94
- [177] Xu G, Jarjes Z A, Desprez V, Kilmartin P A and Travas-Sejdic J 2018 Sensitive, selective, disposable electrochemical dopamine sensor based on PEDOT-modified laser scribed graphene *Biosens Bioelectron* **107** 184–91
- [178] Beduk T, Ait Lahcen A, Tashkandi N and Salama K N 2020 One-step electrosynthesized molecularly imprinted polymer on laser scribed graphene bisphenol a sensor *Sens Actuators B Chem* **314** 128026
- [179] Marques A C, Cardoso A R, Martins R, Sales M G F and Fortunato E 2020 Laser-Induced Graphene-Based Platforms for Dual Biorecognition of Molecules *ACS Appl Nano Mater* **3** 2795–803
- [180] Cardoso A R, Marques A C, Santos L, Carvalho A F, Costa F M, Martins R, Sales M G F and Fortunato E 2019 Molecularly-imprinted chloramphenicol sensor with laser-induced graphene electrodes *Biosens Bioelectron* **124–125** 167–75
- [181] Rahimi R, Ochoa M, Tamayol A, Khalili S, Khademhosseini A and Ziaie B 2017 Highly Stretchable Potentiometric pH Sensor Fabricated via Laser Carbonization and Machining of Carbon–Polyaniline Composite *ACS Appl Mater Interfaces* **9** 9015–23
- [182] Tan K W, Jung B, Werner J G, Rhoades E R, Thompson M O and Wiesner U 2015 POROUS MATERIALS. Transient laser heating induced hierarchical porous structures from block copolymer-directed self-assembly *Science* **349** 54–8
- [183] Karakurt I, Elwood J, Li X, Beker L, Sweet E, Cai W and Lin L 2017 Membraneless microfluidic redox battery for wearable electronics applications *TRANSDUCERS 2017 - 19th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems* 1820–3
- [184] Khan M A, Hristovski I R, Marinaro G and Kosel J 2017 Magnetic composite Hydrodynamic Pump with Laser Induced Graphene Electrodes *IEEE Trans Magn* **53** 1–4
- [185] Homsy A, Koster S, Eijkel J C T, Van Den Berg A, Lucklum F, Verpoorte E and De Rooij N F 2005 A high current density DC magnetohydrodynamic (MHD) micropump *Lab Chip* **5** 466–71
- [186] Al-Hababeh O M, Al-Saqqa M, Safi M and Abo Khater T 2016 Review of magnetohydrodynamic pump applications *Alexandria Engineering Journal* **55** 1347–58

- [187] Sinitskii A, Dimiev A, Corley D A, Fursina A A, Kosynkin D V. and Tour J M 2010 Kinetics of diazonium functionalization of chemically converted graphene nanoribbons *ACS Nano* **4** 1949–54
- [188] Stanford M G, Li J T, Chen Y, Mchugh E A, Liopo A, Xiao H and Tour J M 2019 Self-sterilizing laser-induced graphene bacterial air filter *ACS Nano* **13** 11912–20
- [189] Singh S P, Li Y, Zhang J, Tour J M and Arnusch C J 2018 Sulfur-Doped Laser-Induced Porous Graphene Derived from Polysulfone-Class Polymers and Membranes *ACS Nano* **12** 289–97
- [190] Thakur A K, Singh S P, Kleinberg M N, Gupta A and Arnusch C J 2019 Laser-Induced Graphene-PVA Composites as Robust Electrically Conductive Water Treatment Membranes *ACS Appl Mater Interfaces* **11** 10914–21
- [191] Li G, Law W C and Chan K C 2018 Floating, highly efficient, and scalable graphene membranes for seawater desalination using solar energy *Green Chemistry* **20** 3689–95
- [192] Luo Y, Chen Z, Li Q and Chen X 2021 Laser-Induced Porous Graphene on a Polyimide Membrane with a Melamine Sponge Framework (PI@MS) for Long-Term Stable Steam Generation *ACS Appl Energy Mater* **4** 9766–74
- [193] Peng Z, Lin J, Ye R, Samuel E L G and Tour J M 2015 Flexible and stackable laser-induced graphene supercapacitors *ACS Appl Mater Interfaces* **7** 3414–9
- [194] Ma W, Zhu J, Wang Z, Song W and Cao G 2020 Recent advances in preparation and application of laser-induced graphene in energy storage devices *Mater Today Energy* **18** 100569
- [195] Girishkumar G, McCloskey B, Luntz A C, Swanson S and Wilcke W 2010 Lithium-air battery: Promise and challenges *Journal of Physical Chemistry Letters* **1** 2193–203
- [196] Xu W, Wang J, Ding F, Chen X, Nasybulin E, Zhang Y and Zhang J G 2014 Lithium metal anodes for rechargeable batteries *Energy Environ Sci* **7** 513–37
- [197] Tikekar M D, Choudhury S, Tu Z, Archer L A, Tikekar M D, Choudhury S, Tu Z and Archer L A 2016 Design principles for electrolytes and interfaces for stable lithium-metal batteries *NatEn* **1** 16114
- [198] Mukherjee R, Thomas A V, Krishnamurthy A and Koratkar N 2012 Photothermally reduced graphene as high-power anodes for lithium-ion batteries *ACS Nano* **6** 7867–78
- [199] Yi J, Chen J, Yang Z, Dai Y, Li W, Cui J, Ciucci F, Lu Z and Yang C 2019 Facile Patterning of Laser-Induced Graphene with Tailored Li Nucleation Kinetics for Stable Lithium-Metal Batteries *Adv Energy Mater* **9** 1901796
- [200] Kirst M, Glauner B and Ottenbacher J 2011 Using DWT for ECG motion artifact reduction with noise-correlating signals *Annu Int Conf IEEE Eng Med Biol Soc* **2011** 4804–7
- [201] Elgendi M 2012 On the Analysis of Fingertip Photoplethysmogram Signals *Curr Cardiol Rev* **8** 14
- [202] Selvaraj N, Jaryal A, Santhosh J, Deepak K K and Anand S 2008 Assessment of heart rate variability derived from finger-tip photoplethysmography as compared to electrocardiography *J Med Eng Technol* **32** 479–84

- [203] Mehler B, Reimer B, Coughlin J F and Dusek J A 2009 Impact of Incremental Increases in Cognitive Workload on Physiological Arousal and Performance in Young Adult Drivers <https://doi.org/10.3141/2138-02> 6–12
- [204] Montano N, Porta A, Cogliati C, Costantino G, Tobaldini E, Casali K R and Iellamo F 2009 Heart rate variability explored in the frequency domain: A tool to investigate the link between heart and behavior *Neurosci Biobehav Rev* **33** 71–80
- [205] Miranda I, Souza A, Sousa P, Ribeiro J, Castanheira E M S, Lima R and Minas G 2021 Properties and Applications of PDMS for Biomedical Engineering: A Review *Journal of Functional Biomaterials* 2022, Vol. 13, Page 2 **13** 2
- [206] Ferrari A C, Meyer J C, Scardaci V, Casiraghi C, Lazzeri M, Mauri F, Piscanec S, Jiang D, Novoselov K S, Roth S and Geim A K 2006 Raman spectrum of graphene and graphene layers *Phys Rev Lett* **97** 187401
- [207] Malard L M, Pimenta M A, Dresselhaus G and Dresselhaus M S 2009 Raman spectroscopy in graphene *Phys Rep* **473** 51–87
- [208] Ferrari A C, Meyer J C, Scardaci V, Casiraghi C, Lazzeri M, Mauri F, Piscanec S, Jiang D, Novoselov K S, Roth S and Geim A K 2006 Raman spectrum of graphene and graphene layers *Phys Rev Lett* **97** 187401
- [209] Claramunt S, Varea A, López-Díaz D, Velázquez M M, Cornet A and Cirera A 2015 The importance of interbands on the interpretation of the raman spectrum of graphene oxide *Journal of Physical Chemistry C* **119** 10123–9
- [210] Wall M 2012 Raman spectroscopy optimizes graphene characterization *Advanced Materials and Processes* **170** 35–8
- [211] Cañado L G, Takai K, Enoki T, Endo M, Kim Y A, Mizusaki H, Jorio A, Coelho L N, Magalhães-Paniago R and Pimenta M A 2006 General equation for the determination of the crystallite size l_a of nanographite by Raman spectroscopy *Appl Phys Lett* **88**
- [212] Sadezky A, Muckenhuber H, Grothe H, Niessner R and Pöschl U 2005 Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information *Carbon N Y* **43** 1731–42
- [213] Vollebregt S, Ishihara R, Tichelaar F D, Hou Y and Beenakker C I M 2012 Influence of the growth temperature on the first and second-order Raman band ratios and widths of carbon nanotubes and fibers *Carbon N Y* **50** 3542–54
- [214] Sarmento B, Ferreira D, Veiga F and Nio Ribeiro A 2006 Characterization of insulin-loaded alginate nanoparticles produced by ionotropic pre-gelation through DSC and FTIR studies
- [215] Han J, Zhou Z, Yin R, Yang D and Nie J 2010 Alginate-chitosan/hydroxyapatite polyelectrolyte complex porous scaffolds: preparation and characterization *Int J Biol Macromol* **46** 199–205
- [216] Huang R Y M, Pal R and Moon G Y 1999 Characteristics of sodium alginate membranes for the pervaporation dehydration of ethanol-water and isopropanol-water mixtures *J Memb Sci* **160** 101–13
- [217] Pongjanyakul T 2009 Alginate–magnesium aluminum silicate films: Importance of alginate block structures *Int J Pharm* **365** 100–8

- [218] Dong Z, Wang Q and Du Y 2006 Alginate/gelatin blend films and their properties for drug controlled release *J Memb Sci* **280** 37–44
- [219] Pereira R, Tojeira A, Vaz D C, Mendes A and Bártolo P 2011 Preparation and Characterization of Films Based on Alginate and Aloe Vera *International Journal of Polymer Analysis and Characterization* **16** 449–64
- [220] Zhu C, Tao L Q, Wang Y, Zheng K, Yu J, L X, Chen X and Huang Y 2020 Graphene oxide humidity sensor with laser-induced graphene porous electrodes *Sens Actuators B Chem* **325** 128790
- [221] Elahe D and Alireza H 2018 A Review on Separation Techniques of Graphene Oxide (GO)/Base on Hybrid Polymer Membranes for Eradication of Dyes and Oil Compounds: Recent Progress in Graphene Oxide (GO)/Base on Polymer Membranes-Related Nanotechnologies *Clin Med Rev Case Rep* **5**
- [222] Gudarzi M M and Sharif F 2012 Enhancement of dispersion and bonding of graphene-polymer through wet transfer of functionalized graphene oxide *Express Polym Lett* **6** 1017–31
- [223] Pourhashem S, Vaezi M R and Rashidi A 2017 Investigating the effect of SiO₂-graphene oxide hybrid as inorganic nanofiller on corrosion protection properties of epoxy coatings *Surf Coat Technol* **311** 282–94
- [224] Xiao C, Liu H, Lu Y and Zhang L 2007 BLEND FILMS FROM SODIUM ALGINATE AND GELATIN SOLUTIONS <http://dx.doi.org/10.1081/MA-100103352> **38 A** 317–28
- [225] Mahmood F, Mahmood F, Zhang H, Lin J and Wan C 2020 Laser-Induced Graphene Derived from Kraft Lignin for Flexible Supercapacitors *ACS Omega* **5** 14611–8
- [226] Chyan Y, Ye R, Li Y, Singh S P, Arnusch C J and Tour J M 2018 Laser-Induced Graphene by Multiple Lasing: Toward Electronics on Cloth, Paper, and Food *ACS Nano* **12** 2176–83
- [227] Ahmad A, Mubarak N M, Jannat F T, Ashfaq T, Santulli C, Rizwan M, Najda A, Bin-Jumah M, Abdel-Daim M M, Hussain S and Ali S 2021 A Critical Review on the Synthesis of Natural Sodium Alginate Based Composite Materials: An Innovative Biological Polymer for Biomedical Delivery Applications *Processes 2021, Vol. 9, Page 137* **9** 137
- [228] Karimi G, Lau I, Fowler M and Pope M 2021 Parametric study of laser-induced graphene conductive traces and their application as flexible heaters *Int J Energy Res* **45** 13712–25
- [229] Liu M, Wu J N and Cheng H Y 2022 Effects of laser processing parameters on properties of laser-induced graphene by irradiating CO₂ laser on polyimide *Sci China Technol Sci* **65** 41–52
- [230] Ševčík R, Šašek P and Viani A 2018 Physical and nanomechanical properties of the synthetic anhydrous crystalline CaCO₃ polymorphs: vaterite, aragonite and calcite *J Mater Sci* **53** 4022–33
- [231] Jeong K M, Li Y, Yoo D G, Lee N K, Lee H G, Ando S and Ha C S 2018 Effects of crosslinking agents on the physical properties of polyimide/amino-functionalized graphene oxide hybrid films *Polym Int* **67** 588–97
- [232] Chen G, Sidra L R, Mushtaq N and Fang X 2016 Organosoluble and high T_g polyimides from asymmetric diamines containing N-amino and N-aminophenyl naphthalimide moieties

Organosoluble and high T_g polyimides from asymmetric diamines containing N-amino and N-aminophenyl naphthalimide moieties †

- [233] Grabiec E, Schab-Balcerzak E, Wolińska-Grabczyk A, Jankowski A, Jarzabek B, Kozuch-Krawczyk J and Kurcok M 2011 Physical, optical and gas transport properties of new processable polyimides and poly(amideimide)s obtained from 4,4'-[oxybis(4,1-phenylenethio)]dianiline and aromatic dianhydrides *Polymer Journal* 2011 43:7 **43** 621–9
- [234] Sindhu B, Kothuru A, Sahatiya P, Goel S and Nandi S 2021 Laser-induced graphene printed wearable flexible antenna-based strain sensor for wireless human motion monitoring *IEEE Trans Electron Devices* **68** 3189–94
- [235] Tian J, Cui N, Chen P, Guo K and Chen X 2021 High-performance wearable supercapacitors based on PANI/N-CNT@CNT fiber with a designed hierarchical core-sheath structure *J Mater Chem A Mater* **9** 20635–44
- [236] Enaganti P K, Kothuru A and Goel S 2022 Laser-induced graphene-based miniaturized, flexible, non-volatile resistive switching memory devices *J Mater Res* **37** 3976–87
- [237] Sharma S, Ganeshan S K, Pattnaik P K, Kanungo S and Chappanda K N 2020 Laser induced flexible graphene electrodes for electrochemical sensing of hydrazine *Mater Lett* **262** 127150

8 Биографија и библиографија

Теодора (Душко) Вићентић рођена је 06.08.1996. године у Београду. Основне академске студије на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду завршила је 2019. године одбранивши дипломски рад под називом „Кинетички аспекти електродепозиције цинка на различите материјале и утицај ацетонитрила на морфологију депозита“. Исте године је уписана на мастер академске студије на Факултету за физичку хемију. Овај ниво студија завршила је 2020. године одбранивши рад под називом „Анализа утицаја јона: Cu^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} на елуацију натријум- $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -пертехнетата из радионуклидног генератора $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ “. На докторске академске студије на Факултету за физичку хемију уписана је 2020. године.

Од 01.03. 2021. године запослена је у Центру за микроелектронске технологије Института за хемију, технологију и металургију Универзитета у Београду. Током докторских студија била је ангажована на пројекту SP4LIFE (G5825) програма НАТО наука за мир и безбедност. На пројекту Polygraph програма ПРИЗМА, Фонда за науку Републике Србије (пројекат 4950) ангажована је од 1.12. 2023. године. Од 25. 04. 2024. руководи пројектом G-PULSE програма „Seed Research Grant“ за младе научнике, финансираног од стране SAIGE програма.

Радови у врхунском међународном часопису (M21)

1. **T. Vićentić**, M. Rašljic Rafajilović, S. D. Ilić, B. Koteska, A. Madevska Bogdanova, I. A. Pašti, F. Lehocki, and M. Spasenović, Laser-Induced Graphene for Heartbeat Monitoring with HeartPy Analysis. *Sensors* **2022**, 22, 6326. <https://doi.org/10.3390/s22176326>

Радови у истакнутом међународном часопису (M22)

2. **T. Vićentić**, S. Andrić, V. Rajić and M. Spasenović, Reliable fabrication of transparent conducting films by cascade centrifugation and Langmuir–Blodgett deposition of electrochemically exfoliated graphene, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2022**, 13, 666–674, <https://doi.org/10.3762/bjnano.13.58>
3. **T. Vićentić**, I. Greco, C. S. Iorio, V. Miskovic, D. Bajuk-Bogdanovic, I. Pasti, K. Radulović, S. Klenk, T. Stimpel-Lindner, G. S. Duesberg and M. Spasenović, Laser-induced graphene on cross-linked sodium alginate, *Nanotechnology*, **2024**, 35, 11, 115103 <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ad143a>
4. A. Madevska Bogdanova, B. Koteska, **T. Vićentić**, S. D. Ilić, M. Tomić and M. Spasenović, Blood Oxygen Saturation Estimation with Laser-Induced Graphene Respiration Sensor, *Journal of Sensors*, **2024**, 1-10 <https://doi.org/10.1155/2024/4696031>

Радови у националном часопису међународног значаја (M24)

5. M. Vorkapić, I. Mladenović, **T. Vićentić**, D. Tanasković, D. Nešić, THE MANUFACTURING TECHNOLOGY OF 3D PRINTED MODELS ON VARIOUS MATERIALS USING THE FUSED DEPOSITION MODELING PROCESS, *Advanced technologies*, **2023**, 12(2), 49-55, <https://doi.org/savteh2302049V>

Саопштење са међународног скупа штампано у целисти (M33)

6. **T. Vićentić**, M. Rašljic Rafajilović, S. Ilić, B. Koteska, A. Madevska Bogdanova, I. Pašti, F. Lehocki and M. Spasenović, Wearable Patch for Mass Casualty Screening with Graphene Sensors, May 5-6, 2022, North Macedonia, <http://hdl.handle.net/20.500.12188/22820>
7. M. Vorkapić, **T. Vićentić**, D. Nešić, D. Tanasković, I. Mladenović, 3D Printing in the components realization for the textile industry, *Proceedings off V International Scientific Conference Contemporary Trends and Innovations in the Textile Industry, CT&ITI 2022*, September 15-16, 2022, Belgrade, Serbia, (pp. 340-351) ISBN 978-86-900426-4-7
8. M. Tomić, S. Ilić, **T. Vićentić**, M. Spasenović, Development of an ECG system based on the ADS1194 integrated circuit, *ICT Innovations Conference*, September 24-27, 2023, Ohrid, North Macedonia

Саопштење са међународног скупа штампано у изводу (M34)

9. **T. Vićentić**, S. Andrić, M. V. Bošković, I. Pašti and M. Spasenović, Optimization of Optoelectronic Properties of Electrochemically Exfoliated Graphene by Cascade Centrifugation – *Photonica*, August 23-27, 2021, Belgrade, Serbia, Book of Abstracts, Page 184
10. M.V.Bošković, S. Andrić, M. Frantlović, I.Jokić, M. Sarajlić, **T. Vićentić**, and M. Spasenović, Influence of UV radiation on the time response of a resistive gas sensor based on liquid-phase exfoliated graphene-*Photonica*, August 23-27, 2021, Belgrade, Serbia, Book of Abstracts, Page 180
11. **T. Vićentić**, S. Ilić, M. Rašljic Rafajilović, I. Pašti, B. Koteska, A. Madevska Bogdanova, F. Lehocki and M. Spasenović, Laser Induced Graphene for Wearable Physiological Parameter Sensing, *Graphene Week*, September 5-9, 2022, Munich, Germany, Online Abstracts: https://www5.shocklogic.com/scripts/jmevent/programme.php?Client_Id=%27KONGRESS%27&Project_Id=%27GW2022%27&System_Id=1

12. M. Rašljčić Rafajilović, M. V. Pergal, M. Spasenović, **T. Vićentić**, D. Bajuk-Bogdanović, D. Vasiljević-Radović, Preparation of poly(dimethyl siloxane)-based materials for laser-induced graphenization, Advanced Ceramic and Application Conference X, September 26-27, 2022, Belgrade, Serbia, Book of abstracts 87
13. M. Rašljčić Rafajilović, D. Vasiljević-Radović, **T. Vićentić**, M. Spasenović, M. Bošković, I. Pašti, M.V. Pergal, Characterization of poly(dimethyl siloxane)/laser-induced graphene composites, "XIV CONFERENCE OF CHEMISTS, TECHNOLOGISTS AND ENVIRONMENTALISTS OF REPUBLIC OF SRPSKA", October 21-22, 2022, Banja Luka, Bosnia and Herzegovina, Book of abstracts 196
14. **T. Vićentić**, S. D. Ilić, B. Koteska, A. Madevska Bogdanova and M. Spasenović, Laser-induced graphene-based sensor for monitoring physiological parameters, January 25-27, 2023, Elicsir project symposium, Faculty of Electronic Engineering, Niš, Serbia, Book of abstracts 15
15. M. V. Pergal, M. Rašljčić Rafajilović, **T. Vićentić**, I. Pašti, D. Bajuk-Bogdanović, K. Radulović, M. Spasenović, "Laser-induced graphene on PEO/PDMS composites", Serbian Ceramic Society Conference - ADVANCED CERAMICS AND APPLICATION XI, Serbian Academy of Sciences and Arts, Serbia, Belgrade, 18-20th September 2023, Book of abstracts 59
16. M. V. Pergal, M. Rašljčić-Rafajilović, **T. Vićentić**, I. Mladenović, S. Ostojić, M. Spasenović, "Structural and thermal properties of PDMS/Triton/laser-induced graphene composites", Serbian Ceramic Society Conference - ADVANCED CERAMICS AND APPLICATION XI, Serbian Academy of Sciences and Arts, Serbia, Belgrade, 18-20th September 2023, Book of abstracts 59-60
17. M. Rašljčić-Rafajilović, **T. Vićentić**, M. Spasenović, D. Bajuk-Bogdanović, I. Pašti, K. Radulović, M. V. Pergal, "Optimal laser parameters for laser induction of graphene on poly(dimethyl siloxane)-based materials", XVI INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONFERENCE CONTEMPORARY MATERIALS 2023, September 7th to 8th 2023., Academy of Science and Arts of the Republic of Srpska, Banja Luka, Republic of Srpska, Book of abstracts 40
18. **T. Vićentić**, I. Greco, D. Bajuk-Bogdanović, K. Radulović, I. Pašti, C. S. Iorio and M. Spasenović, "Laser-Induced Graphene on Sodium Alginate", European Graphene Forum 2023, 25-27 October, Albufeira, Portugal, Book of abstracts 116

Ново техничко решење (M85)

19. M. Vorkapić, D. Nešić, D. Tanasković, I. Mladenović, **T. Vićentić**, A. Stajčić, and D. Vasiljević-Radović, Tehnologija izrade spoja polimernih materijala i tekstila u procesu štampe različitih 3D struktura

9 Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Теодора Вићентић

Број индекса 2020/0307

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

**ПРИПРЕМА ГРАФЕНА НА ПОЛИИМИДУ И НАТРИЈУМ-АЛГИНАТУ ПУТЕМ
ЛАСЕРСКЕ ИНДУКЦИЈЕ И ЊЕГОВА КАРАКТЕРИЗАЦИЈА ЗА ПРИМЕНУ У
РАЗВОЈУ НОСИВИХ СЕНЗОРА**

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

Потпис аутора

У Београду, _____

10 Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Теодора Вићентић

Број индекса 2020/0307

Студијски програм Докторске академске студије - физичка хемија

Наслов рада Припрема графена на полиимиду и натријум-алгинату путем ласерске индукције и његова карактеризација за примену у развоју носивих сензора

Ментор др Игор Пашти, редовни професор, Факултет за физичку хемију,

Универзитет у Београду

др Марко Спасеновић, научни саветник, Институт за хемију, технологију и металургију,

Универзитет у Београду

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду.**

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис аутора

У Београду, _____

11 Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

**ПРИПРЕМА ГРАФЕНА НА ПОЛИИМИДУ И НАТРИЈУМ-АЛГИНАТУ ПУТЕМ
ЛАСЕРСКЕ ИНДУКЦИЈЕ И ЊЕГОВА КАРАКТЕРИЗАЦИЈА ЗА ПРИМЕНУ У
РАЗВОЈУ НОСИВИХ СЕНЗОРА**

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.

Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду, _____

1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.