

VILNIAUS UNIVERSITETAS  
CHEMIJOS IR GEOMOKSLŲ FAKULTETAS  
CHEMIJOS INSTITUTAS  
NEORGANINĖS CHEMIJOS KATEDRA

Tautvydas Navickas  
Pagrindinių studijų programos (Chemija) – 2 kursas

**GRAFENO OKSIDO KVANTINIŲ TAŠKŲ SINTEZĖ HIDROTERMINIU  
METODU IR STRUKTŪRINIŲ BEI LIUMINESCENCINIŲ SAVYBIŲ  
TYRIMAS**

Magistro baigiamasis darbas

Darbo vadovas:

Asistentė dr. Justina Gaidukevič

---

(Vadovo mokslinis laipsnis, mokslo pedagoginis vardas,  
vardas, pavardė)

Įvertinimas

---

(Data, įvertinimas, parašas)

Vilnius, 2021

## TURINYS

SANTRUMPOS .....	3
ĮVADAS .....	5
1. LITERATŪROS APŽVALGA .....	7
1.1 Grafito oksido kvantiniai taškai.....	7
1.2 Sintezės metodai .....	8
1.2.1 „Iš viršaus – į apačią“ sintezės metodai.....	9
1.2.2 „Iš apačios – į viršų“ sintezių metodai .....	12
1.3 Fizinės ir cheminės savybės .....	13
1.4 Panaudojimas.....	15
2. EKSPERIMENTINĖ DALIS .....	18
2.1 Naudotos medžiagos .....	18
2.2 Naudota aparatūra .....	18
2.3 Darbo metodika.....	19
2.3.1 Grafito oksidacijos produktų sintezė.....	19
2.3.2 Grafito oksido kvantinių taškų sintezė .....	20
2.3.3 GO suspensijų paruošimas .....	21
2.3.4 Tyrimų metodai .....	21
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS .....	23
3.1 Raman'o sklaidos spektrinė analizė .....	23
3.2 Rentgeno fotoelektronų spektroskopinė analizė.....	24
3.3 UV šviesos sugerties analizė .....	26
3.4 Optinių savybių tyrimas.....	27
3.5 GO ir GOKT dalelių dydžio tyrimas DLS metodu.....	33
3.6 Grafito oksido kvantinių taškų morfologijos tyrimas.....	34
IŠVADOS .....	36
SANTRAUKA.....	37
SUMMARY.....	38
LITERATŪRA .....	39

## SANTRUMPOS

CVD – cheminis garų nusodinimas

DLS – dinaminės šviesos sklaidos metodas

DMF – dimetilformamidas

ELC – elektrochemiliuminescencija

FL – fluorescencija

FTIR – Furjė transformacijos infraraudonoji spektrinė analizė

G – tarpinis produktas

G\_CrO<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, CrO<sub>3</sub> mišiniu dalinai oksiduotas grafitas

GO – grafito oksidas

GO\_CrO<sub>3</sub> – grafito oksidas, gautas G\_CrO<sub>3</sub>\_N produktą oksiduojant Hummers'o metodu

GO\_H – grafito oksidas, gautas grafitą oksiduojant tradiciniu Hummers'o metodu

GOKT – grafito oksido kvantiniai taškai

HBC – heksabenokoronenas

KT – kvantiniai taškai

KT\_GO\_H – grafito oksido, gauto grafitą oksiduojant Hummers'o metodu, kvantiniai taškai

KT\_GO\_CrO<sub>3</sub> – grafito oksido, gauto G\_CrO<sub>3</sub>\_N produktą oksiduojant Hummers'o metodu, kvantiniai taškai

KT\_GO\_CrO<sub>3</sub>\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>\_120 – grafito oksido kvantiniai taškai, kurie gauti oksiduojant GO\_CrO<sub>3</sub> vandenilio peroksidu 120 minučių, 170 °C, hidroterminiu metodu

KT\_GO\_CrO<sub>3</sub>\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>\_160 – grafito oksido kvantiniai taškai, kurie gauti oksiduojant GO\_CrO<sub>3</sub> vandenilio peroksidu 160 minučių, 170 °C, hidroterminiu metodu

KT\_GO\_CrO<sub>3</sub>\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>\_80 – grafito oksido kvantiniai taškai, kurie gauti oksiduojant GO\_CrO<sub>3</sub> vandenilio peroksidu 80 minučių, 170 °C, hidroterminiu metodu

KT\_GO\_CrO<sub>3</sub>\_KMnO<sub>4</sub>\_110 – grafito oksido kvantiniai taškai, kurie gauti oksiduojant GO\_CrO<sub>3</sub> kalio permanganatu rūgštinėje terpėje 110 °C temperatūroje, 90 minučių, hidroterminiu metodu

KT\_GO\_CrO<sub>3</sub>\_KMnO<sub>4</sub>\_130 – grafito oksido kvantiniai taškai, kurie gauti oksiduojant GO\_CrO<sub>3</sub> kalio permanganatu rūgštinėje terpėje 130 °C temperatūroje, 90 minučių, hidroterminiu metodu

KT\_GO\_CrO<sub>3</sub>\_KMnO<sub>4</sub>\_150 – grafito oksido kvantiniai taškai, kurie gauti oksiduojant GO\_CrO<sub>3</sub> kalio permanganatu rūgštinėje terpėje 150 °C temperatūroje, 90 minučių, hidroterminiu metodu

KT\_GO\_CrO<sub>3</sub>\_KMnO<sub>4</sub>\_90 – grafito oksido kvantiniai taškai, kurie gauti oksiduojant GO\_CrO<sub>3</sub> kalio permanganatu rūgštinėje terpėje 90 °C temperatūroje, 90 minučių, hidroterminiu metodu

KT\_GO\_H\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>\_120 – grafito oksido kvantiniai taškai, kurie gauti oksiduojant GO\_H vandenilio peroksidu 120 minučių, 170 °C, hidroterminiu metodu

KT\_GO\_H\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>\_160 – grafito oksido kvantiniai taškai, kurie gauti oksiduojant GO\_H vandenilio peroksidu 160 minučių, 170 °C, hidroterminiu metodu

KT\_GO\_H\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>\_80 – grafito oksido kvantiniai taškai, kurie gauti oksiduojant GO\_H vandenilio peroksidu 80 minučių, 170 °C, hidroterminiu metodu

KT\_GO\_H\_KMnO<sub>4</sub>\_110 – grafito oksido kvantiniai taškai, kurie gauti oksiduojant GO\_H kalio permanganatu rūgštinėje terpėje 110 °C temperatūroje, 90 minučių, hidroterminiu metodu

KT\_GO\_H\_KMnO<sub>4</sub>\_130 – grafito oksido kvantiniai taškai, kurie gauti oksiduojant GO\_H kalio permanganatu rūgštinėje terpėje 130 °C temperatūroje, 90 minučių, hidroterminiu metodu

KT\_GO\_H\_KMnO<sub>4</sub>\_150 – grafito oksido kvantiniai taškai, kurie gauti oksiduojant GO\_H kalio permanganatu rūgštinėje terpėje 150 °C temperatūroje, 90 minučių, hidroterminiu metodu

KT\_GO\_H\_KMnO<sub>4</sub>\_90 – grafito oksido kvantiniai taškai, kurie gauti oksiduojant GO\_H kalio permanganatu rūgštinėje terpėje 90 °C temperatūroje, 90 minučių, hidroterminiu metodu

PBS – fenilbromo rūgšties natrio druska

SEM – Skenuojantis elektrinis mikroskopas

TATB - triaminotrinitrobenzenas

TNT – 2,4,6-trinitrotoluenas

UV – ultravioletiniai spinduliai

XPS – Rentgeno fotoelektronų spektrinė analizė

XRD – Rentgeno spindulių difrakcinė analizė

## ĮVADAS

Nuo XX amžiaus pradžios domimasi įvairiomis puslaidininkinėmis medžiagomis. Yra bandoma gauti kuo aukštesnės kokybės vienalytę kristalinę medžiagą. Pasinaudojus naujausiomis technologijomis, galima susintetinti darinį iš kelių skirtingo tipo medžiagų, kurios sudarytų sudėtingą sandarą ir kurių dydis būtų nanometrinėje skalėje. Šių junginių elektronų judėjimas gali būti apribotas viena, dviem ar visomis trimis kryptimis, todėl pradeda galioti kvantinės mechanikos dėsniai. Apribojus elektronus kuria nors kryptimi, tokie dariniai skirstomi į nulinio mato, kurie vadinami kvantiniais taškais (KT), į vienmačius, kurie vadinami nanovielomis ir į dvimačius, kurie vadinami nanosluoksniais. Pirmą kartą kvantiniai taškai susintetinti prieš daugiau nei 2000 metų romėnų bei graikų imperijose [1]. Minėtų imperijų gyventojai naudodami PbO, Ca(OH)<sub>2</sub> ir vandenį susintetindavo KT, kurie buvo naudojami kosmetikoje ar plaukų dažuose. Laikui bėgant buvo pastebėta, kad apšvietus UV spinduliais KT taškai skleidžia regimąją šviesą. 1932 metais mokslininkas Rocksby pradėjo tyrinėti CdS ir CdSe nanodaleles, norėdamas išsiaiškinti fluorescencijos efekto priežastį [2]. 1982 metais mokslininkas Efros pateikė pažangų postulatą, kuriame pirmą kartą aprašytas optinių bei optoelektrinių savybių kitimas keičiant kvantinių dalelių dydį [3]. Per paskutiniuosius du dešimtmečius KT tema tapo populiari ir sutelkus mokslininkams dėmesį į kvantines daleles buvo sugalvota daugybė sintezių bei jų pritaikymo sričių. Taip pat paaiškėjo jų cheminės ir fizikinės savybės, fluorescencijos mechanizmas. Tačiau tyrinėjant KT buvo pastebėta, kad didžioji dalis klasikinių kvantinių dalelių yra nestabilios *in vitro* ir *in vivo*, labai toksiškos, gyviems organizmams gali sukelti mutacijas bei jų sintezės reikalauja didelių išteklių [4]. Todėl ieškant naujų alternatyvų tradiciniams neorganiniams KT buvo susintetinti naujos kartos kvantiniai taškai – grafito oksido kvantiniai taškai (GOKT).

Grafito oksido kvantiniai taškai tai nuo 2 nm iki 10 nm grafito lakštų storio nanodalelės, su išlikusiais aromatinės struktūros fragmentais [5]. Grafito lakšto kraštuose bei paviršiuje yra prisijungusių hidroksi-, karboksi-, epoksi- ir kitų deguoninių funkcinių grupių. GOKT pasižymi, geru stabilumu įvairiuose poliniuose tirpikliuose, dideliu paviršiaus plotu bei jų draustinės juostos plotis kinta priklausomai nuo dalelių dydžio. Apšvietus ultravioletiniais (UV) spinduliais, grafito oksido kvantiniai taškai linkę skleisti regimąją šviesą. Dėl išvardintų unikalių savybių GOKT gali būti taikomi kaip vaistų nešikliai, žymekliai, kietųjų dalelių jutikliai, medicinoje, saulės elementuose [5]. XXI amžiaus pradžioje mokslininkai Ponomarenko ir Geim susintetino pirmuosius GOKT. Bėgant laikui buvo sugalvota nemažai sintezės metodų, kurių metu bandyta išlaikyti naudingąsias GOKT charakteristikas, tačiau vis dar yra susiduriama su siauriu fluorescuojančios spalvos ruožu, prastu GOKT suspensijų stabilumu, dideliu defektų kiekiu dalelių struktūroje.

**Šio darbo tikslas** hidroterminiu metodu susintetinti grafito oksido kvantinius taškus ir atlikti jų struktūrinę bei optinių savybių analizę.

### Darbo uždaviniai:

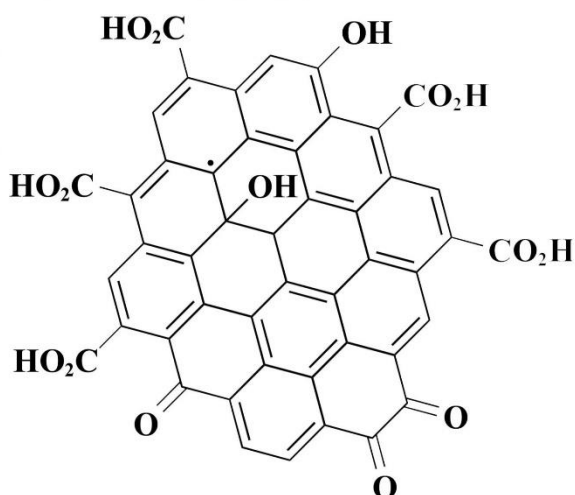
1. Susintetinti GO pagal tradicinį Hummers'o sintezės metodą.
2. Susintetinti GO pagal modifikuotą Hummers'o sintezės metodą panaudojant dalinę grafito oksidaciją H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ir CrO<sub>3</sub> mišiniu.
3. Hidroterminiu metodu ir naudojant du skirtingus oksidatorius (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ir KMnO<sub>4</sub>) susintetinti GOKT.

4. Atlikti gautų GOKT struktūrinę analizę Rentgeno fotoelektronų spektroskopija (XPS), Raman'o sklaidos spektroskopija, dinaminės šviesos sklaidos (DLS) metodu, skenuojančiosios elektroninės mikroskopijos (SEM) ir UV šviesos sugerties metodais.
5. Atlikti susintetintų GOKT optinių savybių tyrimą fluorescencijos metodu.

# 1. LITERATŪROS APŽVALGA

## 1.1 Grafito oksido kvantiniai taškai

GOKT patraukė daugelio tyrimų grupių dėmesį dėl jų išskirtinių savybių, kaip mažas toksiškumas, stabili fluorescencija (FL), cheminis stabilumas bei ryškus kvantinis ribojimo efektas. GO kvantiniai taškai yra grafeno oksido nanodalelės, kurių dydis mažesnis nei 100 nm. Be to, jų paviršiuje yra prijungtos deguoninės funkcinės grupės, kurios padidina medžiagos hidrofiliškumą ir palengviną paviršiaus funkcionalizavimą. Paviršiaus funkcionalizavimas yra efektyvus metodas, siekiant modifikuoti medžiagas, keisti jų elementinę sudėtį, elektronines ir paviršiaus chemines savybes [6-8]. GOKT draustinės juostos energija gali svyruoti nuo 0 iki 6 eV priklausomai nuo dalelių dydžio, paviršiaus cheminių savybių. Mokslininkų atliktas GOKT tyrimas, naudojant aukštos rezoliucijos transmisinį elektronų mikroskopą, parodė, kad minėta medžiaga turi simetrišką heksagoninę kristalinę struktūrą [9]. Atlikta Furjė transformacijos infraraudonosios spektrinės (FTIR) ir rentgeno fotoelektronų spektrinė analizė (XPS) suteikė informaciją, jog grafito oksido kvantinių taškų paviršiuje randami anglies, deguonies ir vandenilio atomai egzistuoja hidroksil-, karbonil-, karboksi- ir epoksi- funkcinėse grupėse [10]. Grafito oksido kvantinių taškų struktūrinis modelis yra pateiktas 1 pav. ir yra panašus į GO modelį.



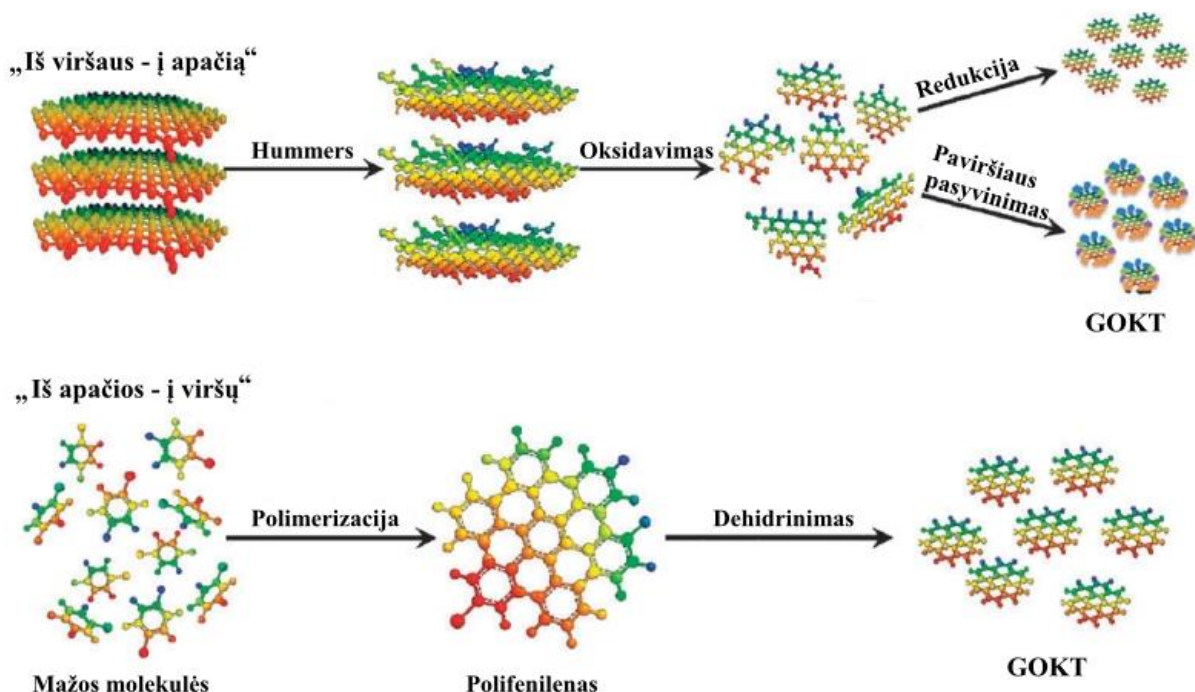
1 pav. Grafito oksido kvantinių taškų struktūrinis modelis [11]

Lyginant su klasikiais kvantiniais taškais, GOKT turi stabilesnes fluorescencines savybes, mažesnę toksiškumą bei išlaiko stabilias suspensijas vandeniniuose ar kituose poliniuose organiniuose tirpaluose [12-13]. Svarbu paminėti, kad nors ir yra žinoma kodėl vyksta grafito oksido kvantinių taškų fotoluminescencija, bet nėra sukurtas mechanizmas, kuris paaiškintų kaip vyksta šis efektas [14]. Grafito oksido kvantiniai taškai gali emituoti ultravioletinę, mėlyną, žalią, geltoną bei raudoną šviesą priklausomai nuo dalelių dydžio ar deguoninių funkcinų grupių kiekio [12,15]. Be to, lyginant su grafenu, grafito oksidu ar klasikiais kvantiniais taškais, GOKT turi didesnę potencialą pritaikant juos medicinoje, elektronikos pramonėje, dėl atitinkamai mažesnio dalelių dydžio, didesnio stabilumo, mažesnio toksiškumo, geresnio bio-suderinamumo [7-8,16]. Taip pat, GOKT būdinga vienu metu konjuguota struktūra, jie pasižymi dideliu paviršiaus plotu ir savo struktūroje turi deguonines funkcinės grupes, todėl daleles galima atitinkamai funkcionalizuoti ir naudoti kaip vaistų nešiklius. Grafito oksido kvantiniai taškai gali būti pritaikomi jutikliuose, saulės kolektoriuose,

elektronikos srityje, kaip žymekliai ar kaip antibakterinė priemonė [5]. Dėl didelio susidomėjimo šiais kvantiniais taškais yra tobulinama bei atrandama naujų jų sintezės būdų. Kiekvienos sintezės metodu metu yra bandoma palaikyti ar patobulinti fizikines, chemines savybes, padidinti produkto išeią, sumažinti sintezės laiką ir kaštus. Sintezė metodai skirstomi į „Iš viršaus - į apačią“ ir „Iš apačios - į viršų“ kategorijas. Į šias dvi kategorijas priskiriami tokie būdai, kaip: oksidacinis skaldymas, hidroterminis ar solvoterminis metodai, ultragarso ar mikrobangų metodas, elektrocheminė oksidacija, karbonizacijos, kuomet naudojamos mažos organinės molekulės ar polimerai [10,17-20]. Šie sintezės metodai bus apžvelgiami sekančiame skyriuje.

## 1.2 Sintezės metodai

Sintezė metodai skirstomi į dvi kategorijas: „Iš viršaus – į apačią“ ir „Iš apačios – į viršų“ [14]. „Iš viršaus - į apačią“ kategorija yra plačiai naudojama dėl savo paprastumo ir efektyvumo. GOKT gaunami iš makroskopinių medžiagų naudojant hidroterminį, solvoterminį, elektrocheminę oksidaciją, lazerinę abliaciją, ultragarso ar mikrobangų metodus. „Iš apačios - į viršų“ kategorijoje galima labiau kontroliuoti sintezės eigą, tačiau šis metodas yra komplikotas bei reikalingas itin didelis tikslumas ir papildomas kvantinių taškų oksidavimas norint gauti deguonines funkcines grupes jų paviršiuje. Šioje kategorijoje naudojamos mažos organinės molekulės ar polimerai, kurie yra dehidratuojami ar karbonizuojami. Principinė dviejų kategorijų schema pateikta 2 paveiksle. Kaip matome iš paveikslo, „Iš viršaus - į apačią“ sintezė metodų esmė yra didesnių molekulinė darinių skaidymas iki kvantinių taškų dydžio. Tuo tarpu „Iš apačios - į viršų“ metodai – mažesnių molekulių, kurios mažesnės už KT, polimerizacija į didesnius klasterius.



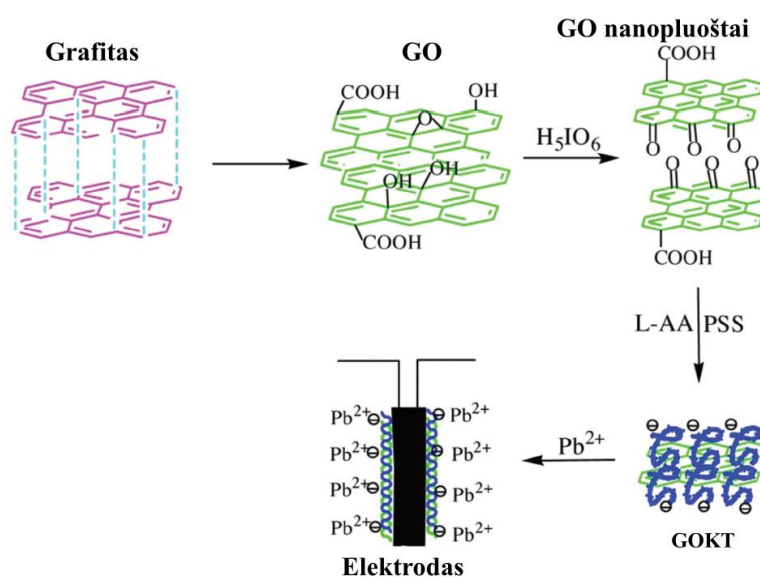
2 pav. Principinė „Iš viršaus - į apačią“ ir „Iš apačios - į viršų“ schema [21].



### 1.2.1 „Iš viršaus – į apačią“ sintezės metodai

Oksidacinio skaidymo metodas plačiai naudojamas dėl paprastumo ir galimybės gaminti anglinius kvantinius taškus dideliais kiekiais. Šiame metode viengubas anglies ryšys suskaidomas naudojant  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$  ar kitus oksidatorius. Pavyzdžiui, mokslininkas Shen aprašė metodą, kai grafito oksido dalelės buvo veikiamos  $HNO_3$  ir suskaidomos į mažesnius lakštus. Gautas produktas veikiamas etileno glikoliu ir redukuojamas naudojant hidrazino hidrata. Gauti angliniai kvantiniai taškai pasižymėjo nuo 5 nm iki 19 nm dydžiu. Sužadinus šias daleles 365 nm bangos ilgiu, kvantiniai taškai fluorescavo mėlynąją šviesą. Taip pat svarbu paminėti, kad gauti GOKT pasižymėjo aukštynerverte liuminescencija. Apšvietus juos 980 nm bangos ilgiu buvo gauta žalios spalvos fluorescencija. Aukštynervertės (angl. upconverting) liuminescencinės medžiagos sugeria mažesnės energijos fotonus (dažniausiai IR) nei išspinduliuoja [10].

2014 metais buvo pristatyta nauja oksidacinio skaidymo sintezė. Sintezės schema pateikta 3 paveiksle.



3 pav. Oksidacinio skaldymo metodo sintezės schema [22].

Pirmiausia, mokslininkai susintetino grafito oksidą Hummers metodu. Gautas produktas, veikiant ultragarsu, buvo disperguotas distiliuotame vandenyje. Į disperguotą suspensiją mokslininkų komanda įdėjo atitinkamą kiekį  $H_5IO_6$ . Nuosėdos, gautos centrifugavimo metu, plautos dejonizuotu vandeniu iki neutralios pH vertės. Pasiekus reikiamą pH vertę, į suspensiją mokslininkai įdėjo natrio polistireno sulfonato ir L-akso ruginės bei mišinį veikė ultragarsu 2 valandas. Pasibaigus reakcijai, suspensija pakeitė spalvą iš geltonos į juodą, kas rodo įvykusią grafito oksido nanolakštų dalinę redukciją. Mokslininkams atliktus gautų GOKT tyrimus paaiškėjo, kad dalelių dydis svyravo nuo 5 nm iki 15 nm. Šie GOKT rodė stiprią fluorescenciją ties 470 nm šviesos bangos ilgiu. Svarbu paminėti, kad šiuo sintezės metodu gauti kvantiniai taškai pasižymėjo puikia sunkiųjų metalų koncentracijos aptikimo riba, kuri siekė  $7 \times 10^{-9}$  M [22].

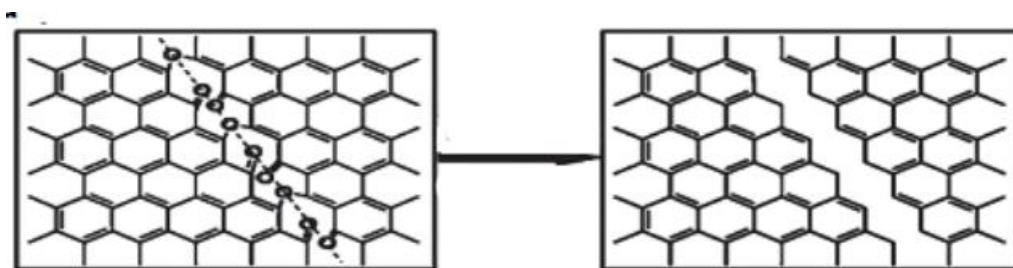
GOKT sintetinant „Iš viršaus – į apačią“ metodu, pradinėmis medžiagomis gali būti panaudotos ir kitos anglinės medžiagos - fulerenai, angliniai nanovamzdeliai ar nanopluoštai. Fulerenai yra naudojami norint sintetinti 2-3 nm dydžio grafito oksido kvantinius taškus, o gautą produktą veikiant

hidrazino hidratu arba hidroksilaminu galima pasiekti tiek mėlyną, tiek raudoną fluorescencijos spektrų poslinkį [23]. Veikiant anglies nanopluoštus  $H_2SO_4/HNO_3$  rūgščių mišiniu aukštoje temperatūroje buvo susintetinti nuo 1 iki 4 nm dydžio GOKT [9]. Toks gautas produktas pasižymėjo mažu toksiškumu ir puikiomis biosuderinamumo savybėmis, o jo optines savybes galima keisti keliant arba mažinant temperatūrą reakcijos metu.

Sintetinant GOKT iš daugiasienių anglies nanovamzdelių, gautos dalelės pasižymėjo mažesniu nei 5 nm dydžiu bei skleidė mėlyną šviesą apšvietus UV spinduliuote [24]. Be to, kvantiniai taškai, gauti iš daugiasienių nanovamzdelių, turėjo deguonies funkcinės grupės lakštų kraštuose. Todėl atsiranda galimybė keisti fluorescencines savybes didinant arba mažinant tirpalo pH vertes.

Oksidacinis skaidymas yra paprastas ir efektyvus metodas ruošiant GOKT, tačiau reakcijos, dažniausiai, yra pavojingos dėl sprogdimo tikimybės, o gauti kvantiniai taškai gali turėti struktūrinių defektų. Pastarosios problemos galima išvengti naudojant  $H_2O_2$  oksidatorių. Šis pasiūlymas buvo aprašytas moksliniame straipsnyje 2017 metais. Publikuotame darbe minima ir tai, jog ši reakcija trunka iki 90 minučių. Toks trumpas reakcijos laikas galimas dėl to, kad skylant vandenilio peroksidui susidaro laisvieji  $\cdot OH$  ir  $\cdot O$  radikalai, kurie turi stiprias oksidacines savybes. Šiuo metodu gauti angliniai kvantiniai taškai pasižymėjo foto stabilumu, 3-4,5 nm dydžiu, mažu toksiškumu ir biosuderinamumu. Teigiama, kad tai vienas iš greičiausių bei mažiausiai toksiškų aplinkai sintezės metodų. Nepaisant išvardintų privalumų, šis metodas turi ir trūkumų. GOKT, gauti  $H_2O_2$  oksidacijos metu, struktūroje turi didelį kiekį defektų ir sunku kontroliuoti dalelių dydį [25].

XIX amžiuje buvo pasiūlyti ir kiti modernūs GOKT sintezės metodai. Pastaruoju metu, hidroterminis ir solvoterminis metodai yra plačiausiai naudojami, norint greitai ir sąlyginai paprastai gauti GOKT. Šių metodų metu grafeno lakštai yra sukarpomi iki GOKT, naudojant oksidatorių, aukštą temperatūrą bei slėgį [26]. Pirmą kartą GOKT sintezę hidroterminiu būdu atliko Pan ir jam priklausanti mokslininkų grupė. Sintzei jie panaudojo GO, kurį pradžioje oksidavo  $H_2SO_4/HNO_3$  rūgščių mišiniu, o vėliau atliko hidroterminę reakciją šarminėje terpėje. Gauti GOKT buvo 5-13 nm dydžio ir fluorescavo mėlyną šviesą. Nagrinėjant šios reakcijos mechanizmą buvo pastebėta, kad GO lakštai buvo sukarpomi per epoksi- funkcinės grupes [17]. Šios reakcijos mechanizmas pateikiamas 4 paveiksle.

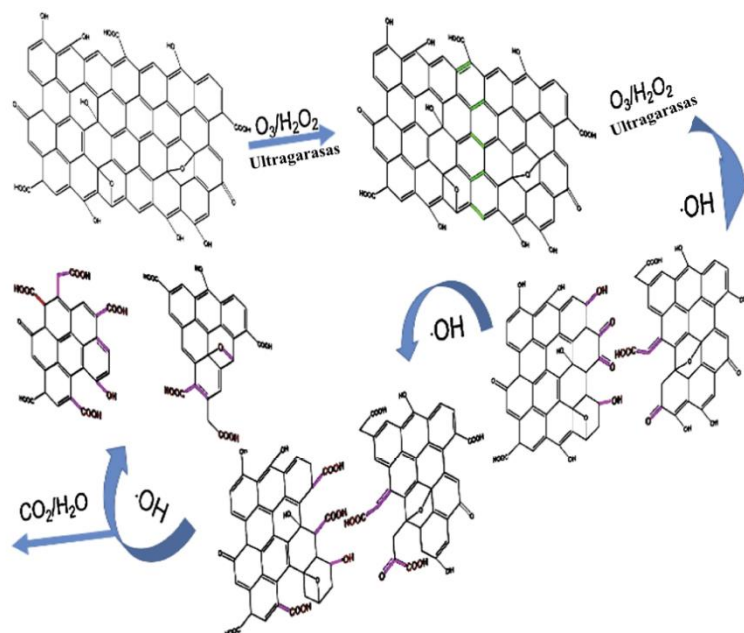


**4 pav.** Hidroterminio metodo metu vykstanti reakcijos mechanizmas – kirpimas per epoksi-grupes [17].

Solvoterminis metodas itin patrauklus norint gauti didelio grynumo produktą, kuriam nebūtinai papildomas gryninimo procesas. Šio metodo sintezės pavyzdys pateiktas moksliniame straipsnyje 2016 metais. Jame pradinė medžiaga yra grafitas, o oksidatorius – vandenilio peroksidas dimetilformamido (DMF) terpėje. Atlikus šią sintezę, grafito oksido kvantiniai taškai pasižymėjo stabiliomis fluorescencinėmis savybėmis skirtingose pH vertėse [27]. Naudojant hidroterminį ar

solvoterminį metodą ekonominiai kaštai yra vieni iš mažiausių lyginant su kitais metodais. Taip pat, šie metodai yra nesudėtingai pritaikomi didesnių kiekių gamybai. Visgi, gautuose GOKT struktūrose vyrauja defektai bei yra platus dalelių dydžio pasiskirstymas [28].

Kaip minėta anksčiau, didžiausias oksidacinio skaidymo, hidrotermino ar solvoterminės metodikų trūkumas – defektai grafeno lakšto paviršiuje, kurie pakeičia medžiagos fizines, chemines ir optines savybes. Tuo tarpu, mikrobangų metodas nereikalauja didelių laiko sąnaudų, nes medžiagos yra greitai įkaitinamos. Dėl šios priežasties šis metodas yra plačiai taikomas nanomedžiagų ar kvantinių taškų gamyboje. Be to, ši metodika ne tik sutrumpina reakcijos laiką bet ir padidina produktų išeigą lyginant su prieš tai aprašytais metodais. [29]. GOKT sintezei galima pritaikyti ir ultragarso bangų metodą. Ultragarso veikimo metu, susidarę burbulai sukelia aukštą slėgį, o ultragarso bangos suteikia didelį energijos kiekį [28]. Dėl šios priežasties yra suardomi C-C ryšiai ir grafeno lakštai pradeda skilinėti į mažesnius darinius. 2016 metais buvo pasiūlyta GOKT sintezė ultragarso bangomis, kuri yra aplinkai draugiška, greita bei tinkama pramonėje didelės apimties kvantiniams taškams gauti. Buvo susintetinti skirtingų dydžių, struktūrų bei defektų turintys grafito oksido kvantiniai taškai, o produkto išeiga siekė 3,8 mg/mL [18]. Tokie kvantiniai taškai gali būti pritaikomi biologijoje, elektronikos ar energetikos inžinerijos srityse. Tais pačiais metais buvo pristatyta kita sintezė, kurioje panaudotos ne tik ultragarso bangos, bet ir  $H_2O_2$  [30]. Supaprastintas reakcijos mechanizmas pateiktas 5 paveiksle.



**5 pav.** Supaprastintas reakcijos mechanizmas, kuris vyksta karpant GO lakštus ultragarsu [30].

Mokslininkai nustatė, kad C=C/C-C cheminiai ryšiai, esantys šalia grafito oksido defektuotų vietų bei  $sp^3$  anglies atomų, turi didesnę tikimybę būti suoksiduoti dėl susidariusio  $\cdot OH$ . Ultragarso bangos spartina  $\cdot OH$  radikalo susidarymą bei sustiprina molekulių vibraciją, todėl tai paspartina grafeno lakštų irimą. Nors mikrobangų ar ultragarso bangų metodai patrauklūs dėl savo paprastumo, greitumo ir didelės kvantinius taškus išeigos, tačiau naudojant šiuos metodus yra sunku kontroliuoti dalelių dydį bei sintezė reikalauja papildomos brangios įrangos [28].

Pasauliui žengiant į žaliosios energetikos epochą, elektra, kuri gauta iš atsinaujinančių resursų, gali būti naudojama ne tik pramonėje, bet ir sintetinant grafito oksido kvantinius taškus.

Elektrocheminės sintezės metodu, GOKT gaunami iš grafitinio, grafeninio ar anglies nanovamzdelių elektrodų, kuriems sukarpyti naudojama aukšta įtampa ( $\pm 1.5 - \pm 3$  V). Galima išskirti du elektrocheminės sintezės variantus [28]. Pirmasis būdas: angliniai elektrodai pamerkami, pavyzdžiui, į fosfatinį buferinį tirpalą ir sintezės metu C=C cheminiai ryšiai esantys grafene ar anglies nanovamzdeliuose yra tiesiogiai suardomi elektrocheminiu būdu iki nanometrinių darinių. Tačiau šio proceso metu gaunamas produktas, kurio paviršiuje ir kraštuose yra maža deguoninių funkcinių grupių koncentracija. Toks produktas yra hidrofobinis ir pasižymi mažu tirpumu. Antrasis būdas: angliniai elektrodai yra pamerkami į vandenį. Vanduo elektrochemiškai yra skaidomas į  $\cdot\text{OH}$  ir  $\cdot\text{O}$  laisvuosius radikalus, kurie stipriai oksiduoja grafeno lakštus. Elektrocheminiu būdu gautiems GOKT tirpalams būdingas geras tirpumas bei aukštas suspensijų stabilumas. Tirpumą vandenyje kvantiniams taškams suteikia neigiamą krūvį turinčios  $-\text{COOH}$  grupės. Vandeninguose tirpaluose kvantiniai taškai yra neigiamai įelektrintos koloidinės dalelės, kurios gali būti funkcionalizuojamos kartu išsaugant jų spektrines savybes.

## 1.2.2 „Iš apačios – į viršų“ sintezių metodai

Vienas iš populiariausių „Iš apačios – į viršų“ sintezės metodų yra karbonizacija arba pirolizė. Smulkių molekulių karbonizacija yra paprastas bei daug etapų nereikalaujantis metodas. Mažos organinės molekulės yra kaitinamos aukštesnėje temperatūroje negu jų lydymosi temperatūra, tuomet inicijuojamas branduolių susidarymas, kondensacija ir gaunamas galutinis produktas – GOKT. Organinės druskos, etanolaminas, acetilacetonas, amino rūgštys, askorbo rūgštis, karbohidratai ar net kavos milteliai yra naudojami kaip pradinės medžiagos šioje sintezėje [31]. Svarbu paminėti, kad parenkant atitinkamą pradinę medžiagą galima gauti GOKT legiruotus azoto, chloro ar kitais atomais. Pavyzdžiui, 2015 metais susintetinti GOKT legiruoti S ir N atomais. Mokslininkų komandai, tai pavyko atlikti naudojant šlapimo bei citrinos rūgštis kaip pradines medžiagas. Šie du reagentai buvo ištirpinti DMF tirpiklyje ir tuomet mišinys kaitinamas  $180\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje. Išgryninus gautus kvantinius taškus ir juos ištyrus paaiškėjo, kad vidutinis dalelių diametras siekė  $4,5\text{ nm}$ , o storis  $1\text{ nm}$ . Be to, keičiant šlapimo bei citrinos rūgščių santykius buvo pastebėta, kad kinta sugerties bei sužadavimo charakteristikos. Ši reiškinį įtakoja legiruotų atomų kiekis bei susidarančių cheminių ryšių pobūdis [31].

Tuo tarpu, cheminis garų nusodinimas (CVD) yra gerai žinomas metodas norint gauti 2D struktūros anglines medžiagas. CVD metode  $\text{H}_2$  dujų srauto greitis, anglies šaltinis, branduolių augimo laikas, temperatūra, paviršiaus morfologija – pagrindiniai faktoriai įtakojančiai GOKT dydį. Keičiant minėtus parametrus kinta grafeno lakštų susidarymo greitis. Kuo didesnis grafeno lakštų susidarymo greitis, tuo mažesnis jų dydis. 2013 metais pirmą kartą buvo užauginti grafito oksido kvantiniai taškai naudojant anglies šaltinį metaną ir katalizatorių - vario foliją [32]. Vykstant reakciją, temperatūra buvo pakelta iki  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  ir naudojama  $\text{H}_2$  bei Ar dujų atmosfera. Gauti kvantiniai taškai pasižymėjo  $5-15\text{ nm}$  dydžiu bei buvo sudaryti iš kelių grafeno lakštų. Bėgant metams CVD sistemos supaprastėjo ir nebūtina naudoti metalinius katalizatorius. Šiuo metu literatūroje aprašomose sintezėse GOKT dydis vidutiniškai svyruoja nuo  $2\text{ nm}$  iki  $10\text{ nm}$  [33]. CVD metodo metu galima gauti ne tik norimo dydžio kvantinius taškus, bet ir legiruotus GOKT. Kokiais atomais bus jie legiruoti priklauso nuo naudojamos pradinės medžiagos. Pavyzdžiui, norint gauti GOKT legiruotus N atomais, yra naudojamos HCN,  $\text{NH}_3$  pradinės medžiagos [33]. O tuo tarpu norint susintetinti GOKT legiruotus S ar B atomais atitinkamai galima naudoti  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Mg}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  pradines

medžiagas [34-35]. CVD metodas patrauklus tuo, kad yra santykinai paprastas bei galima kontroliuoti GOKT dydį. Vis dėlto, papildoma dalelių oksidacija yra būtina sąlyga siekiant gauti GOKT, su lakšto paviršiuje bei kraštuose esančiomis deguoninėmis funkcinėmis grupėmis.

Sekantis, nors ir naujas, bet sparčiai populiarėjantis GOKT sintezės būdas yra minkšto šablono metodas [36]. Šis sintezės metodas yra draugiškas aplinkai, mažų finansinių išteklių reikalaujantis bei gali būti tinkamas didelio masto GOKT gamybai. Dar 2016 metais mokslininkų komanda pristatė sintezę, kur triaminotrinitrobenzenas (TATB) buvo naudojamas kaip anglies, vandenilio, deguonies, azoto atomų šaltis bei kaip minkštasis šablonas [37]. Ši pradinė medžiaga pasižymi į grafitą panašią struktūra, todėl yra tinkamas šiam metodui. Pirmiausia, TATB buvo termiškai atkaitinamas, kurio metu išsiskyrė NO, NO<sub>2</sub> ir vandens garai. Susidariusios dujos išplėtė TATB lakštus bei juos atskyrė ir taip susidarė kelia sluoksnės TATB molekulės. Galiausiai, buvo atliktas oksidacinis skaidymas ir gauti GOKT. Šiam sintezės metodui yra tinkamas ne tik TATB bet ir heksabenokoronenas (HBC). Mokslininkų aprašytame metode buvo vykdoma HBC pirolizė ir jos metu gautas grafitas buvo oksiduotas Hummers metodu bei vėliau redukuotas hidrazinu. Taip gauti grafito oksido kvantiniai taškai pasižymėjo 60 nm diametro nanodiskais bei 2 – 3 nm storium. Sužadinus gautus GOKT 365 nm šviesos bangos ilgiu, stebima buvo intensyvi mėlynos šviesos fluorescencija. Nors minkšto šablono metodas pasižymi ekologiškumu, ekonomiškumu, bet didžiausias pranašumas – aukšta produkto išeiga [38].

Taigi, taikant „Iš apačios – į viršų“ strategiją galima kontroliuoti anglies atomų skaičių lakšte. Tai ypač naudinga, kuomet norima susintetinti tam tikros formos bei tam tikro dydžio GOKT. Naudojamos reakcijos yra aplinkai draugiškos, nereikalaujančios brangių pradinių medžiagų. Visais atvejais pradinės medžiagos yra organinės medžiagos ar polimerai. Didžiausias šių visų metodų trūkumas – papildoma oksidacija norint padidinti deguoninių funkcinių grupių kiekį grafito lakšto paviršiuje, lėtas sintezės procesas ir naudojamos sudėtingos sistemos.

### 1.3 Fizinės ir cheminės savybės

Vidutiniškai gautų GOKT taškų dydis yra apie nuo 1 iki 10 nm, tačiau yra šaltinių, kuriuose šių dalelių dydis siekia iki 60 nm. GOKT dydis bei aukštis priklauso nuo sintezės metodo ir pradinės medžiagos morfologijos. Pavyzdžiui, atliekant hidroterminį metodą kvantinių taškų diametras kinta nuo 1,5 iki 13 nm, o aukštis nuo 1 iki 1,9 nm. Tuo tarpu naudojant mikrobangų, ultragarso bangų, elektrocheminį metodus diametras kinta nuo 2 iki 7 nm, aukštis – nuo 0,5 iki 2 nm. Dauguma gaunamų GOKT turi iki 5 grafito sluoksnių, o monosluoksniai GO kvantiniai taškai buvo susintetinti tik pastaraisiais metais. Kiekvienas GOKT lakštas sudarytas iš anglies, vandenilio ir deguonies atomų, kurie atitinkamai vidutiniškai sudaro 46,22%, 3,87 % ir 49,91 %. FTIR bei XPS tyrimai parodė, kad lakštų paviršiuose yra karbonil-, karboksi-, hidroksi- ir epoksi- deguoninės funkcinės grupės. Be to, O/C atomų santykis yra svarbus parametras tiriant oksidacijos stiprumą. Šis atomų santykis kinta priklausomai nuo sintezės metodų ir naudojamos pradinės medžiagos. Pavyzdžiui, sintetinant GOKT hidroterminiu metodu O/C santykis yra apie 66,23% ir 39,22% didesnis negu gryno grafito oksido. Tuo tarpu, GOKT susintetintų elektrocheminiu metodu, O/C santykis yra apie 27% didesnis negu GO lakštų [5].

XRD analizės rezultatai parodė, kad kaip ir grafito oksidui, taip ir GOKT būdinga yra (100) plokštuma [38]. Grafito oksido kvantinių taškų tarplokštuminis atstumas gali kisti priklausomai nuo esamų hidroksi-, epoksi-, karboksi- ar karbonilinių deguoninių funkcinių grupių kiekio. Pavyzdžiui,

GOKT, gauti pasitelkiant karbonizacijos metodą, būdingi yra nuo 0,343 iki 0,481 nm tarplokštuminis atstumas [39]. Tuo tarpu GOKT sintezę atliekant hidroterminiu metodu, jų tarplokštuminis atstumas svyruoja nuo 0,381 iki 0,393 nm [40-41]. Kartais stipriai oksiduoti grafito oksido kvantiniai taškai pasižymi mažesniu tarplokštuminiu atstumu negu mažiau oksiduoti kvantiniai taškai. Šis fenomenas įvyksta dėl deguoninių funkcinių grupių išsidėstymo. Jeigu minėtos funkcinės grupės išsidėsto tarp lakštų, tuomet tarplokštuminis atstumas padidėja. Tačiau jeigu didžioji dalis deguoninių funkcinių grupių išsidėsto lakšto kraštuose – tarplokštuminis atstumas padidėja minimaliai arba išlieka toks pats kaip grafito [5].

Raman tyrimas yra naudingas metodas charakterizuojant GOKT. GOKT Raman spektruose esanti charakteringa G juosta priskiriama aromatinių grupių  $E_{2g}$  vibracijos, o D juosta atsiranda dėl esamų defektų struktūroje. G juostos prigimtis –  $sp^2$  hibridizuotų anglies atomų virpesiai grafito plokštumoje. D juosta dar vadinama defektų juosta, atspindi grafito plokštumos defektiškumą, kadangi idealaus grafito atveju D juostos virpesiai yra negalimi [42]. Šių smailių intensyvumo santykis  $I_D/I_G$  yra plačiai naudojamas defektų kiekiui grafitinėse medžiagose apibūdinti. Kuo mažesnė šio santykio vertė tuo mažesnis defektų kiekis grafito lakšto paviršiuje.  $I_D/I_G$  vertė stipriai kinta nuo naudojamo sintezės metodo. Elektrochemiškai gauti grafito oksido kvantiniai taškai pasižymi  $I_D/I_G = 0,5$  verte, tuo tarpu hidroterminiu metodu gauti kvantiniai taškai turi daugiau defektų ir  $I_D/I_G$  santykis gali siekti 0,7 [5]. Pastebėta, kad kuo daugiau deguoninių funkcinių grupių yra grafito lakšto paviršiuje bei kraštuose, tuo didesnis defektų kiekis. Į šį dėsningumą svarbu atsižvelgti siekiant gauti aukštos kokybės grafito oksido kvantinius taškus, kuriems keliamas reikalavimas – mažas struktūros defektų kiekis.

Sekanti svarbi grafito oksido kvantinių taškų savybė yra sugertis. GOKT įprastai rodo stiprią UV spindulių absorbciją bei šiek tiek siekia regimosios šviesos sritį. Kvantinių taškų sugerties spektruose yra galimos dvi smailės [43]. Pirmoji smailė atsiranda tarp 200 ir 270 nm bangos ilgio. Ji parodo elektronų šuolį iš  $\pi$  į  $\pi^*$  sužadintą orbitalę. Paskutinioji smailė matoma spektre esti nuo 260 nm bangos ilgio. Ši smailė indentifikuoja elektronų šuolius iš  $n$  į  $\pi^*$  orbitalę. Pastarasis šuolis vyksta C=O ryšiuose, o  $\pi$ - $\pi^*$  šuoliai vyksta C=C ryšiuose. Dėl esančio kvantinio uždarymo efekto, UV sugerties tyrimai parodė, kad GOKT būdinga nuo dalelių dydžio priklausanti ultravioletinių spindulių sugertis. Didėjant dalelių dydžiui stebimas raudonasis poslinkis bei sugerties intensyvumo sumažėjimas [44]. Šį dėsningumą galima stebėti grafito oksido kvantiniuose taškuose, kurie gauti susintetinant hidroterminiu būdu. Tačiau GOKT, kurie gauti karbonizacijos metu, neparodė tokios priklausomybės nors ir dalelių dydis svyravo nuo 1,65 iki 21 nm [39].

Viena iš patraukliausių grafito oksido kvantinių taškų savybių yra fluorescencija. GOKT gali emituoti mėlyną, žalią, geltoną ar raudoną spalvos šviesą. Nors ir liuminescencijos mechanizmas nėra tiksliai žinomas, bet manoma jog liuminescencija vyksta dėl kvantinio dydžio efekto, „Zig Zag“ kraštų efekto, defektų, lokalizuotų elektronų ir skylių rekombinacijos [5]. Pastarasis parametras gali kisti nuo dalelių dydžio. Didėjant GOKT dydžiui mažėja draustinės juostos plotis ir atvirkščiai. Kaip minėta anksčiau, GOKT paviršiuje yra deguoninės funkcinės grupės. Esant tinkamoms sąlygoms gali susiformuoti paviršiaus krūvis. Kadangi funkcinės grupės turi joms būdingus energetinius lygmenis, kiekviena deguoninė funkcinė grupė gali tapti emisijos spąstais. Kai tam tikro ilgio sužadavimo banga pasiekia grafito oksido kvantinių taškų paviršius, dalį šviesos bangos energijos gali sugerti deguoninės funkcinės grupės. Dėl šios priežasties stebimas raudonasis poslinkis.

Fluorescencija turi priklausomybę ne tik nuo dalelių dydžio, kurios metu kinta draustinės juostos plotis, bet ir nuo pH vertės. Pavyzdžiui, moksliniame straipsnyje tirti GOKT, kurie gauti

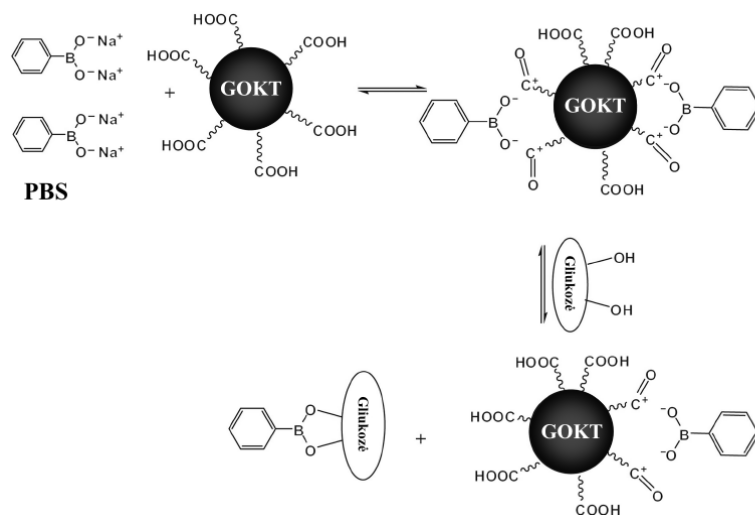
hidroterminiu metodu, rodė stipriai emituojančią fluorescenciją šarminėje terpėje [17]. Tuo tarpu rūgštinėje terpėje FL buvo visiškai pašalinta. Keičiant pH vertes nuo rūgštinės iki šarminės terpės FL intensyvumais atitinkamai didėjo. Svarbu paminėti, kad pH neturi įtakos fluorescencijos vyksmui, bet didina ar mažina jos intensyvumą. Panaši priklausomybė yra pastebima grafito oksido kvantinėse dalelėse, kuriose gausu „Zig Zag“ tipo kraštų. Pastarajame atvejuje esant rūgštiniam pH, GOKT yra protonizuojami ir FL intensyvumas priartėja prie nulio. Tačiau šarminant terpę, pradinė būseną yra atstatoma ir FL intensyvumas pastebimai padidėja. Vis dėlto, aptartos FL priklausomybės nuo pH, galioja ne visada. Buvo atliktas pH priklausomybės tyrimas GOKT, kurie susintetinti solvoterminiu metodu [45]. Gauti rezultatai parodė, kad FL intensyvumas mažėja tiek stipriai rūgštinėje, tiek stipriai šarminėje aplinkoje. Didžiausias fluorescencijos intensyvumas buvo pasiektas esant 4-8 pH vertėms. Be to, esant šarminiam pH, fluorescencijos smailės pasislinko į mėlynąją pusę. Visi minėti atvejai parodo, kad fluorescencijos mechanizmas vyksta skirtingai priklausomai nuo: „Zig Zag“ kraštų kiekio, deguoninių funkcinių grupių kiekio, defektų kiekio, dalelių dydžio.

#### 1.4 Panaudojimas

Esant sąveikai tarp grafito oksido kvantinių taškų ir kitų medžiagų, GOKT fluorescencijos intensyvumas gali sumažėti. Remiantis šia savybe, šie kvantiniai taškai gali būti pritaikomi aptinkant sunkiųjų metalų jonus, mažas organines ar neorganines molekules, biologines molekules [5]. 2012 metais išleistame moksliniame straipsnyje buvo aprašytas GOKT jutiklio veikimo principas aptinkant  $Fe^{3+}$  jonus [46]. Nustatyta, kad geležies (III) jonas daro didelę įtaką kvantinių taškų fluorescencijos intensyvumui, nes susidaro kompleksinis junginys su fenolio hidroksilo grupe. Kuomet  $Fe^{3+}$  jonų koncentracija pasiekia 80 ppm, grafito oksido kvantinių taškų fluorescencijos intensyvumas priartėja prie nulio. Be to, ne tik GOKT paviršiuje susidarę metalų kompleksiniai junginiai sumažina kvantinių dalelių fluorescencijos intensyvumą, bet ir GOKT paviršiuje absorbuojamos organinės kilmės molekulės, pavyzdžiui: 2,4,6-trinitrotoluenas (TNT) [47]. Atlikti tyrimai parodė, kad TNT molekulė yra absorbuojama GOKT paviršiuje dėl  $\pi$ - $\pi$  sąveikos. Vykstant minėtai sąveikai fluorescencijos intensyvumas sumažėja, o tai leidžia aptikti organines molekules bei nustatyti esamą jų koncentraciją.

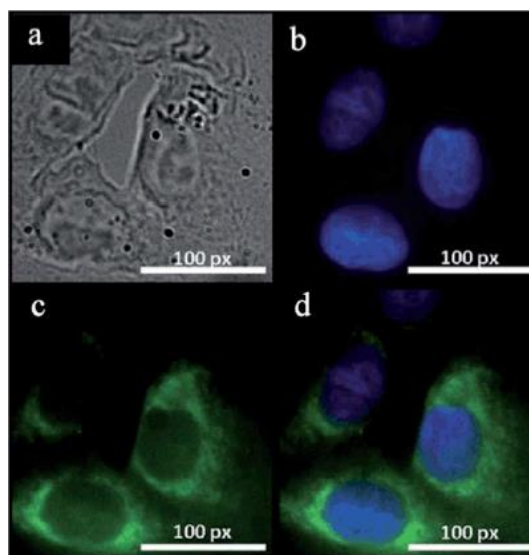
Kadangi grafito oksido kvantinių taškų paviršiuje yra daugybė deguoninių funkcinių grupių, todėl yra galimas jų paviršiaus funkcionalizavimas. Pavyzdžiui, prie GOKT paviršiuje esančių karboksigrupių galima prijungti fenilbromo rūgšties natrio druską. Supaprastinta funkcionalizavimo schema pateikta 6 paveiksle. Gautas produktas buvo pritaikytas gliukozės jutiklių kūrime [48]. Nustatyta, kad tokio tipo jutikliai gali aptikti gliukozės koncentraciją nuo 4 iki 40 mM. Taip pat yra sukurti GOKT jutikliai, kurie gali aptikti cisteiną, homocisteiną, glutationiną, immunoglobuliną G [5]. Visi GOKT jutikliai yra paremti fluorescencijos intensyvumu sumažėjimu prisijungus tiriamam objektui prie jų paviršiaus bei fluorescencijos intensyvumo padidėjimui atsiskyrus tiriamai molekulei ar jonui.





**6 pav.** Gliukozės jutiklio principinė schema [48]

Grafito oksido kvantiniai taškai gali būti pritaikomi ne tik jutikliuose, bet ir kaip žymekliai, kuriant bionuotraukas. Pavyzdžiui, GOKT buvo panaudoti žymekliais nustatant krūtinės vėžio ląsteles [9]. Kaip matome 7 pav. a ir b nuotraukose yra pateiktos krūties vėžio T47D ląstelės. 7 pav. c dalyje yra atvaizduota, kaip GOKT, žaliai fluorescuojančios daleles, apsupa vėžinės ląsteles. Galiausiai, GOKT tvirtinai prisijungia prie vėžinių ląstelių membranos (7 pav. d). Tai yra pirmasis kartas, kuomet anglinės kilmės dalelės, turinčios fluorescencijos savybes, buvo panaudotos žymekliais. Atlikti vėlesni tyrimai parodė, jog GOKT sėkmingai patenka į ląstelės vidų dėl savo biosuderinamumo. Be to, GOKT nesikaupia ląstelės branduolyje, todėl yra maža tikimybė jos destrukcijai. Tuo tarpu, klasikiniai kvantiniai taškai, pavyzdžiui CdS, kaupiasi branduolyje, o suskaidyti CdS kvantiniai taškai sukelia ląstelės mutacijas dėl toksiškų kadmio jonų.



**7 pav.** Žmogaus krūties vėžinių ląstelių T47D nuotrauka su prijungtais GOKT [9]

Atlikti tyrimai parodė, jog grafenas bei grafeno dariniai gali būti naudojami kaip vaistų nešikliai [20]. Tačiau lyginant GOKT su grafenu, jie pasižymi geresniu stabilumu vandeniniuose tirpaluose,



mažesniu toksiškumu, didesniu paviršiau plotu bei paviršiuje turi deguonines funkcines grupes, kurias galima funkcionalizuoti ir selektyviai pritaikyti norimam vaistui nešti. Nustatyta, kad azoto atomais legiruoti GOKT gali būti pritaikyti antivėžinių vaistų, metotreksato nešikliais. Įrodyta, kad metotreksatas, prijungtas prie GOKT paviršiaus, yra mažiau toksiškas organizmui negu būtų naudojamas kaip pavienis preparatas. Šie rezultatai parodė galimybę sumažinti arba pašalinti antivėžinių vaistų neigiamą efektą – toksiškumą. Taip pat tyrimas patvirtino hipotezę, kad pristatant vaistus selektyviai į numatyta vieta yra pasiekiamas didesnis efektyvumas naikinant vėžines ląsteles [5].

## 2. EKSPERIMENTINĖ DALIS

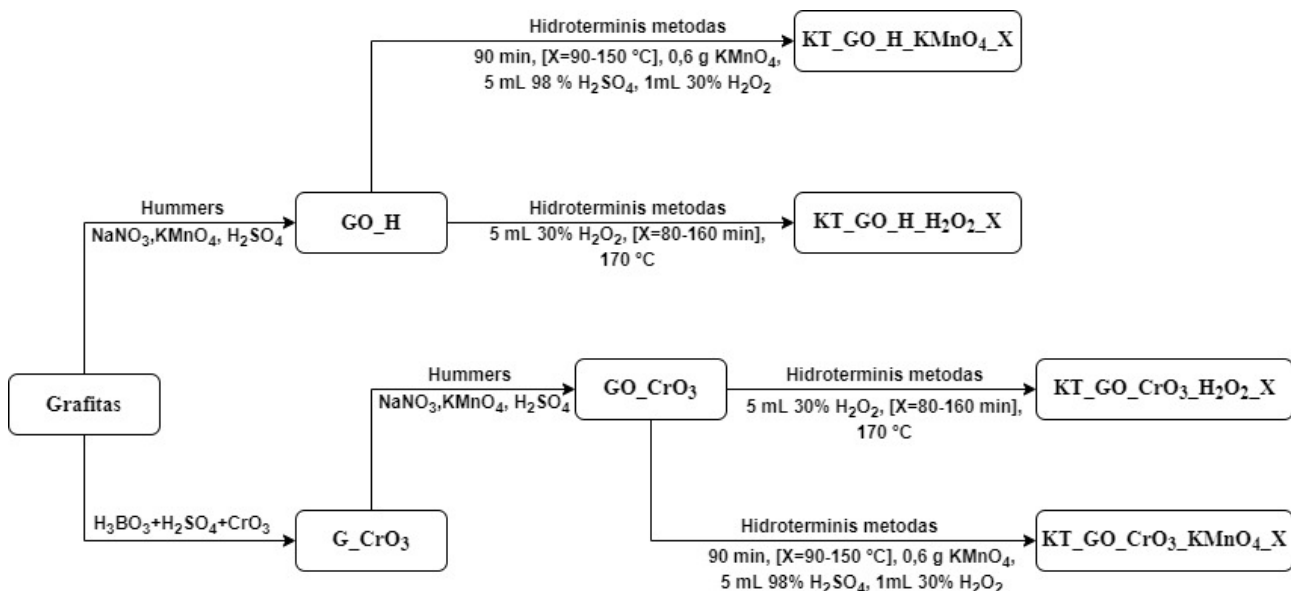
### 2.1 Naudotos medžiagos

1. Boro rūgštis ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )  $\geq 99,5$  %, Chempur, Lenkija;
2. Chromo (VI) oksidas ( $\text{CrO}_3$ )  $\geq 99$  %, Reachim, Rusija;
3. Dializės membrana Nalo Cellulose, plotis 62,8 mm, skersmuo 40 mm, Carl Roth GmbH, Vokietija;
4. Grafitas 99,5%, Merck KGaA, Vokietija;
5. Kalio permanganatas ( $\text{KMnO}_4$ )  $\geq 99$  %, Sigma – Aldrich, Vokietija;
6. Sieros rūgštis ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 98 %, Eurochemicals, Lietuva;
7. Vandenilio chloridas ( $\text{HCl}$ ) 35–38 %, Chempur, Lenkija;
8. Vandenilio peroksidas ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 30 %, Poch, Lenkija;
9. Natrio nitratas ( $\text{NaNO}_3$ )  $\geq 99$  %, Sigma – Aldrich, Vokietija.

### 2.2 Naudota aparatūra

1. Duomenys apdoroti OrginPro 7.5 programa;
2. Skenuojantis elektrinis mikroskopas „HITACHI SU 70“, Japonija;
3. Džiovinimo krosnis SNOL 58/350, AB Utenos elektrotechnika, Lietuva;
4. Laboratorinė kaitinimo plytelė „SEVERIN“, Kinija;
5. Laboratorinė kratyklė, „IKA KS 130 basic“, Vokietija;
6. Laboratorinės elektroninės svarstyklės „KERN ABJ 120 – 4M“,  $d = 0,1$  mg, Vokietija;
7. Laboratorinės elektroninės svarstyklės „KERN PCB 200–3B“,  $d = 0,001$  g, Vokietija;
8. Magnetinė maišyklė „IKA C – MAG HS 4“, Vokietija;
9. Maža laboratorinė centrifuga „SIGMA 1 – 6P“, Vokietija;
10. Mikropipetės – „Eppendorf research“, JAV;
11. pH – metras „inoLab pH 730“, Vokietija;
12. Prietaisas dalelių dydžiui nustatyti dinaminės šviesos sklaidos metodu „Nano – ZS“, Anglija;
13. Raman'o spektrometras „Alpha300R“, WITec, Vokietija;
14. Rentgeno fotoelektronų ir Ože elektronų spektrometras „Kratos Axis Supra XPS“, Jungtinė Karalystė;
15. Ultragarsinis disintegratorius „VCX 130PB, SONYCS Vibra Cell“, JAV;
16. Ultravioletinių spindulių lempa „Cleaver Scientific“, Jungtinė Karalystė;
17. Spektrometras „Edinburgh Instruments FLS980“, Jungtinė Karalystė;
18. UV sugerties spektrometras „Perkin Elmer UV“, Jungtinės Amerikos Valstybės.





1 schema. GOKT, GO ir GO tarpinių produktų sintezės schema

### 2.3.2 Grafito oksido kvantinių taškų sintezė

#### GOKT sintezė naudojant H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Sintezė atlikta remiantis literatūroje pateikta metodika [51]. Pasveriami 0,02 g atitinkamai susintetinto grafito oksido produkto ir įpilama 20 mL dejonizuoto vandens. Į gautą tirpalą įpilama 5 mL 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ir maišoma 15 minučių kambario temperatūroje. Praėjus nustatytam laikui mišinys supilamas į tefloninį indą, kuris įdedamas į hidroterminio reaktoriaus nerūdijančio plieno gaubtą. Tvirtai užveržiama, įdedama į kaitinimo krosnį. Kaitinimo krosnies nustatyta temperatūra yra 170 °C ir sintezė trunka 80 min, 120 min ar 160 min. Praėjus laikui hidroterminis reaktorius atvėsina, mišinys išpilamas iš tefloninio indo į stiklinę ir filtruojamas. Siekiant išgryninti gautus kvantinius taškus, paruošiama celiuliozės hidrato membrana (43 cm ilgio ir 6 cm pločio), kurios vienas galas sandariai užrišamas, o kitas – pritvirtinamas prie piltuvėlio. Vandeninė GOKT suspensija supilama į dializės membraną, kuri pamerkiama į 3,0 L talpos stiklinę su dejonizuotu H<sub>2</sub>O ir MnO<sub>2</sub>. Dializė atliekama 2 valandas.

#### GOKT sintezė naudojant H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ir KMnO<sub>4</sub> mišini

Sintezė atlikta pagal literatūroje pateiktą metodiką [52]. Pasveriami 0,1 g atitinkamai susintetinto grafito oksido produkto ir sumaišoma su 5 mL 98 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Šis mišinys maišomas 5 minutes magnetinėje maišyklėje. Praėjus 5 minutėms įberiama 0,6 g KMnO<sub>4</sub>. Visas mišinys maišomas 5 minutes, tuomet supilamas į tefloninį indą, įdedamas į hidroterminio reaktoriaus nerūdijančio plieno gaubtą ir stipriai užveržiamas bei įdedamas į kaitinimo krosnį. Kaitinimo krosnis įkaitinama atitinkamai iki 90 °C, 110 °C, 130 °C, 150 °C. Reakcija vykdoma 90 minučių. Praėjus šiam laikui produktas atvėsina, į tirpalą supilama 1 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ir centrifuguojama. Vėliau, paruošiama celiuliozės hidrato membrana (43 cm ilgio ir 6 cm pločio), kurios vienas galas sandariai užrišamas, o kitas – pritvirtinamas prie piltuvėlio. Vandeninė GOKT suspensija supilama į dializės membraną, kuri pamerkiama į 3,0 L talpos stiklinę su dejonizuotu H<sub>2</sub>O. Dializė atliekama 45 minutes, kas 15 minučių keičiant vandenį išorinėje stiklinėje. Praėjus nustatytam laikui iš dializės membranos išpilamas produktas ir toliau atliekami tyrimai.

### 2.3.3 GO suspensijų paruošimas

Elektroninėmis svarstyklėmis atitinkamai pasveriami 0,05 g GO\_H bei GO\_CrO<sub>3</sub> miltelių. Milteliai atsargiai suberiami į 25 mL cheminę stiklinėlę, užpilami 10 mL distiliuoto vandens ir paliekami kratyklėje apie 12 val. (160 aps/min). Praėjus nurodytam laikui, tirpalas veikiamas 30 min. ultragarsu esant 13 % elektrodo amplitudei. Gautoji suspensija 100 mL matavimo kolboje praskiedžiama iki žymės, perpilama į 250 mL cheminę stiklinę ir veikiamas 1 val. ultragarsu esant 15 % elektrodo amplitudei. Tada fiksuoto tūrio pipete į 100 mL matavimo kolbą įpilama 10 mL paruoštos, du kartus ultragarsu paveiktos suspensijos ir praskiedžiama iki žymės. Kolbutės turinys perpilamas į stiklinę ir tirpalas veikiamas 1 val. ultragarsu esant 15 % elektrodo amplitudei. Gautos GO suspensijos koncentracija yra  $5,0 \cdot 10^{-5}$  g/mL. Paruoštos suspensijos toliau buvo naudojamos DLS tyrimams atlikti.

### 2.3.4 Tyrimų metodai

#### **Dinaminis šviesos sklaidos metodas.**

Dinaminės šviesos sklaidos tyrimai atlikti, naudojant ZetaSizer Nano ZS aparatą su neinvazinės grįžtamosios sklaidos technologija (NIBS), kai dalelių dydžio nustatymo intervalas yra nuo 0,3 nm iki 10 μm. Prietaiso šviesos šaltinis yra 4 mW He–Ne lazeris, bangos ilgis – 633 nm. Matavimai atlikti 22 °C temperatūroje, išsklaidytą šviesą registruojant 173° kampu. Gauti duomenys apdoroti kompiuterine programa Malvern Zetasizer 7.03.

#### **Ultravioletinių spindulių sugerties tyrimas.**

Ultravioletinių spindulių sugerties analizė atlikta, naudojant Perkin Elmer UV aparatą bei kvarcines kiuvetes. Sugerties nustatymo intervalas yra nuo 200 nm iki 500 nm bangos ilgio. Gauti duomenys susisteminti naudojant kompiuterinę programą Perkin Elmer UV WinLab.

#### **Rentgeno fotoelektronų spektroskopinė analizė.**

Matavimai atlikti Kratos Axis Supra XPS. Šaltinis: 15 kV, 15 mA (225 W), monochromatinė Al Kalfa 1486,69 eV. Mėginiai valyti su 5 keV Ar<sup>+</sup> jonų patranka 300 sekundžių. Duomenų analizė atlikta naudojant CasaXPS programą. XPS spektrai buvo analizuojami taikant mišrią Gauso/Lorentzo funkciją, prieš tai atėmus Širlio (Shirley) foną [53] bei pašalinus palydovines smailes. C1s smailė, kurios ryšio energija lygi 284,6 eV, buvo naudota įkrovimo efekto eliminavimui.

#### **Ramano sklaidos spektrinė analizė.**

Ramano sklaidos spektrai buvo gauti Raman'o spektrometru Alpha300R (WITec), naudojant 532 nm bangos ilgio lazerį ir spektrometrą su termoelektrine šaldymo (–61 °C) CCD kamera bei skenuojančiu artimo lauko optiniu mikroskopu (didinimas x50). Lazerio spindulys buvo sukongcentruotas ~2 μm skersmens plote, kaupimo laikas – 20 s, integravimo laikas – 0,5 s, difrakcinė gardelė – 600 rėžių/mm. sp<sup>2</sup> klasterių kristalitų dydis apskaičiuotas pagal formulę [42]:

$$L_{\alpha}(nm) = (2,4 \times 10^{-10}) \times \lambda_L^4 \times \left[ \frac{I(D)}{I(G)} \right]^{-1} \quad (1)$$

Čia,  $L_{\alpha}$  – sp<sup>2</sup> klasterių kristalitų dydis, nm;  $\lambda$  – lazario bangos ilgis, nm;  $I_D/I_G$  – D ir G smailių intensyvumų santykis.

#### **Sužadinimo ir sugerties, gesimo trukmių analizė**

Sužadinimo ir sugerties spektrai buvo užfiksuoti naudojant „Edinburgh Instruments FLS980“ spektrometrą su dvigubo sužadavimo ir emisijos monochromatoriais, 450 W Xe lanko lempa, fotonų

skaičiavimo fotoregistoriumi („Hamamatsu R928“) ir veidrodžių optika skystiems mėginiams. Liuminescencijos emisijos spektrai buvo pakoreguoti korekciniu failu, patvirtintu NPL (Nacionalinė fizikos laboratorija, JK). Vidutinės gesimo trukmės apskaičiuotos iš gautų duomenų pagal (2) formulę.

$$\tau_{vid}(ns) = \frac{B_1 \times \tau_1^2 + B_2 \times \tau_2^2 + B_3 \times \tau_3^2}{B_1 \times \tau_1 + B_2 \times \tau_2 + B_3 \times \tau_3} \quad (1)$$

Čia,  $\tau$  – gesimo trukmė, ns; B – poliarizacijos koeficientas

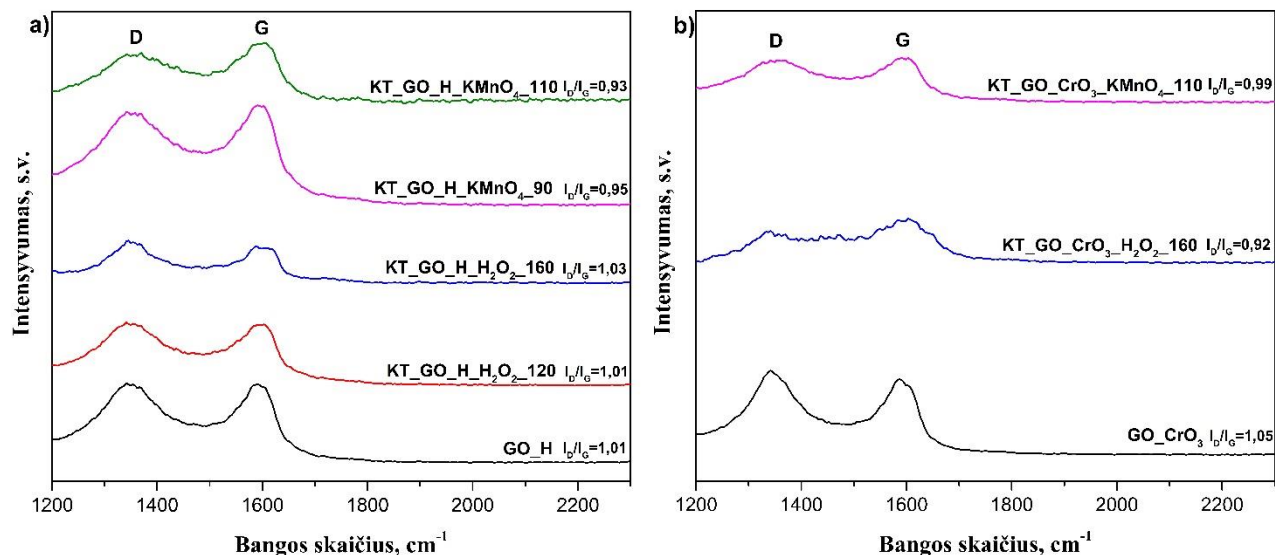
### **Skenuojantis elektroninis mikroskopas**

Medžiagų paviršiaus tyrimai atlikti su HITACHI SU 70. Naudota elektronų greitinimo įtampa nuo 0,5 iki 20 kV. Maksimali skyra 1 nm standartiniam mėginiui. Matavimai atliekami vakuume ( $>10^{-3}$  bar). Maksimalus tiriamo bandinio dydis: skersmuo  $>15$  cm, aukštis  $>5$  cm.

### 3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

#### 3.1 Raman'o sklaidos spektrinė analizė

Siekiant įvertinti gautų GO ir GOKT defektiškumą, buvo atliktas Raman'o sklaidos tyrimas.  $I_D/I_G$  santykiai bei GO ir GOKT produktų Raman'o sklaidos spektrai pateikti 8 paveiksle. KT\_GO\_CrO<sub>3</sub>\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>\_80, KT\_GO\_CrO<sub>3</sub>\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>\_120, KT\_GO\_CrO<sub>3</sub>\_KMnO<sub>4</sub>\_90, KT\_GO\_CrO<sub>3</sub>\_KMnO<sub>4</sub>\_130, KT\_GO\_CrO<sub>3</sub>\_KMnO<sub>4</sub>\_150, KT\_GO\_H\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>\_80, KT\_GO\_H\_KMnO<sub>4</sub>\_130, KT\_GO\_H\_KMnO<sub>4</sub>\_150 produktų iširti nepavyko dėl to, nes šių kvantinių taškų suspensijos buvo mažos koncentracijos ir techniškai neapvyko suformuoti dangų.

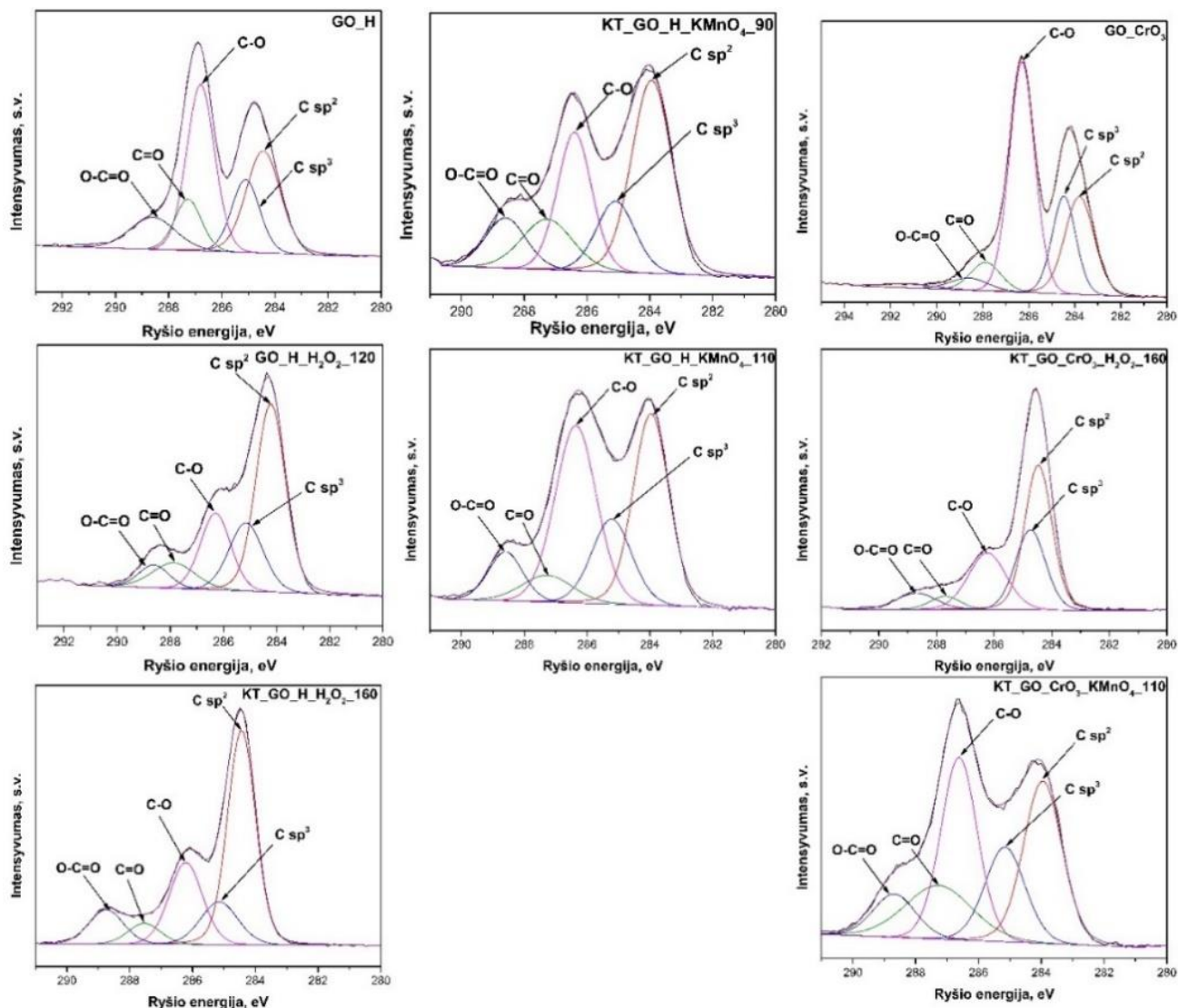


8 pav. Grafito oksidų ir GOKT Raman sklaidos spektrai.

Išnagrinėjus Raman'o sklaidos spektrus, matome, kad visų mėginių spektruose egzistuoja dvi grafeninėms medžiagoms būdingos smailės – D smailė ties  $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$  ir G smailė ties  $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ . G juostos prigimtis –  $sp^2$  hibridizuotų anglies atomų virpesiai grafeno plokštumoje. D juosta dar vadinama defektų juosta, atspindi grafeno plokštumos defektiškumą, kadangi idealaus grafeno atveju D juostos virpesiai yra negalimi [42]. Šių smailių intensyvumo santykis  $I_D/I_G$  yra plačiai naudojamas defektų kiekiui grafeninėse medžiagose apibūdinti. Kuo mažesnė šio santykio vertė tuo mažesnis defektų kiekis grafeno lakšto paviršiuje. Apžvelgiant GO Raman'o sklaidus spektrus stebime, kad GO\_CrO<sub>3</sub> ( $I_D/I_G = 1,05$ ) turi didesnę defektų koncentraciją negu GO\_H ( $I_D/I_G = 1,01$ ), nes GO\_CrO<sub>3</sub> paviršiuje yra didesnis funkcinė grupių kiekis. Tuo tarpu, galima pastebėti, kad GO kvantinių taškų spektruose D ir G smailės pasislenka į mažesnių bangos skaičių sritį lyginant su GO\_H ir GO\_CrO<sub>3</sub>. Tai rodo, kad hidroterminio metodo metu smulkėjant GO kristalitam tuo pačiu mažėja grafeno lakštų defektiškumas dėl sintezės metu sukarpomų grafeno lakštų per epoksi grupes. Epoksi funkcinė grupė susidaro šalia defektų, todėl pašalinant šias grupes, GO lakšto struktūroje yra atstatoma  $\pi$ -konjuguotų ryšių sistema [5]. Defektų koncentracijos sumažėjimą gautuose GOKT mėginiuose, taip pat, nusako ir  $I_D/I_G$  verčių sumažėjimas. Mažiausias  $I_D/I_G$  santykis gautas GO\_CrO<sub>3</sub>\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>\_160 mėginio atveju ( $I_D/I_G = 0,92$ ), o didžiausias  $I_D/I_G$  santykis nustatytas gautame GO\_H\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>\_160 produkte ( $I_D/I_G = 1,03$ ). Tuo tarpu, mokslinėje literatūroje aprašomuose hidroterminės sintezės metoduose yra gaunami GOKT, kurių  $I_D/I_G$  santykis kinta nuo 1,26 iki 1,47 [5]. Svarbu paminėti, kad defektų koncentracija priklauso ne tik nuo sintezės metodo, bet ir nuo naudojamo žaliavinio GO.

### 3.2 Rentgeno fotoelektronų spektroskopinė analizė

Siekiant patvirtinti deguoninių funkcinių grupių buvimą mėginiuose buvo atliktas XPS tyrimas. XPS spektrai ir apibendrinti duomenys 9 pav. ir 1 lentelėje. KT\_GO\_CrO<sub>3</sub>\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>\_80, KT\_GO\_CrO<sub>3</sub>\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>\_120, KT\_GO\_CrO<sub>3</sub>\_KMnO<sub>4</sub>\_90, KT\_GO\_CrO<sub>3</sub>\_KMnO<sub>4</sub>\_130, KT\_GO\_CrO<sub>3</sub>\_KMnO<sub>4</sub>\_150, KT\_GO\_H\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>\_80, KT\_GO\_H\_KMnO<sub>4</sub>\_130, KT\_GO\_H\_KMnO<sub>4</sub>\_150 produktų ištirti nepavyko dėl to, nes šių kvantinių taškų suspensijos buvo mažos koncentracijos ir neapvyko techniškai suformuoti dangų.



9 pav. GO bei GOKT C1s srities XPS spektrai.

Kaip matome, GO\_H mėginio C1s smailė (9 pav.) gali būti išskaidyta į penkias būdingas dedamąsias, esančias ties šiomis ryšio energijos (R.E.) vertėmis: i) 285,1 eV – atitinka sp<sup>3</sup> anglį, ii) 284,4 eV – atitinka sp<sup>2</sup> C, iii) 286,8 eV – atitinka C–O–C arba C–OH ryšius, iv) 287,3 eV – atitinka karbonilo ar chinono funkcijų C=O ryšį, ir v) 288,6 eV – atitinka O=C–O ar –(C=O)–O– [45]. Tokios dedamosios matomos ir GO\_CrO<sub>3</sub> spektre, kur smailių padėtys atitinkamai yra ties 283,8 eV, 284,5 eV, 286,3 eV, 287,3 eV, 288,6 eV reikšmėmis. Verta paminėti, kad visais atvejais dviejuose



GO paviršiuje dominuoja hidroksi-, arba epoksi- funkcinės grupės, kurių santykinis kiekis žymiai didesnis nei karbonilo, karboksi- ar laktono funkcinių grupių. Be to, CrO<sub>3</sub>\_H paviršiuje yra didesnis epoksi funkcinių grupių kiekis (46,2 %) negu GO\_H (35,5 %). Minėtos penkios dedamosios stebimos ir kitų mėginių spektruose, tačiau kinta santykinis jų kiekis (1 lentelė).

1 lentelė

XPS analizės duomenys, gauti iš XPS spektrų

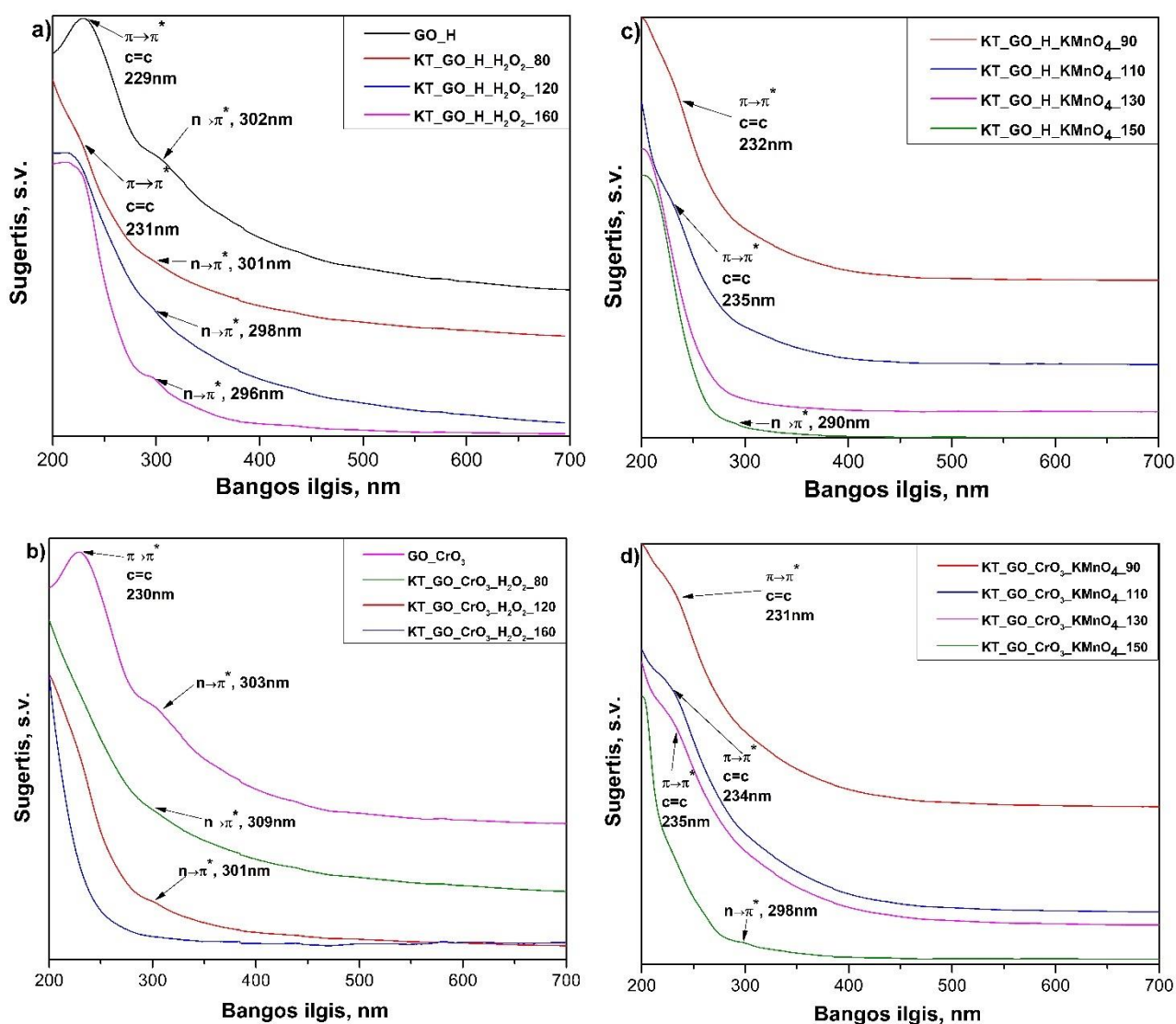
Mėginys	R.E., eV (Santykinis plotas, at. %)				
	C 1s sp <sup>2</sup> -C	sp <sup>3</sup> -C	C-O	>C=O	O=C-O
GO_H	284,4	285,1	286,8	287,3	288,6
	(27,5)	(15,5)	(35,5)	(10,5)	(11,1)
KT_GO_H_H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> _120	284,2	285,2	286,3	287,9	288,06
	(47,2)	(19,0)	(19,0)	(9,0)	(5,7)
KT_GO_H_H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> _160	284,4	285,2	286,2	287,5	288,8
	(50,1)	(12,9)	(22,0)	(5,4)	(9,57)
KT_GO_H_KMnO <sub>4</sub> _90	284,0	285,1	286,4	287,3	288,6
	(39,8)	(13,6)	(23,7)	(12,8)	(10,2)
KT_GO_H_KMnO <sub>4</sub> _110	284,0	285,2	286,4	287,3	288,6
	(33,8)	(16,2)	(35,4)	(6,5)	(8,0)
GO_CrO <sub>3</sub>	283,8	284,5	286,3	287,3	288,6
	(23,4)	(18,3)	(46,2)	(6,8)	(3,7)
KT_GO_CrO <sub>3</sub> _H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> _160	284,5	284,7	286,2	287,7	288,7
	(42,2)	(24,8)	(22,2)	(4,1)	(6,7)
KT_GO_CrO <sub>3</sub> _KMnO <sub>4</sub> _110	284,4	285,2	286,4	287,3	288,6
	(38,3)	(18,5)	(33,0)	(1,5)	(8,8)

Nustatyta, kad KT\_GO\_H\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>\_120, KT\_GO\_H\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>\_160, KT\_GO\_CrO<sub>3</sub>\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>\_160 mėginiuose daugiausiai padidėja sp<sup>2</sup>-C ryšio santykinis kiekis. Šio ryšio santykinis kiekis padidėja atitinkamai iki 47,2 at. %, 50,1 at. % ir 42,2 at. %. Tuo tarpu, GO\_H ir GO\_CrO<sub>3</sub> sp<sup>2</sup>-C ryšio santykinis kiekis atitinkamai yra 27,5 at. % ir 23,4 at. %. Ši žymų sp<sup>2</sup>-C ryšio santykinio kiekio padidėjimą gautuose produktuose galima paaiškinti tuo, kad sintezės metu grafeno lakštuose yra atstatoma π-konjuguotų ryšių sistema [5]. Svarbu paminėti, kad visuose gautuose produktuose žymiai sumažėja epoksidinių funkcinių grupių kiekis, lyginant su žaliaviniu GO. Remiantis 1 lentelėje pateiktais duomenimis bei moksline literatūra, ši efektą galima paaiškinti tuo, kad grafeno lakštai skaidomi per epoksi- funkcinę grupę [5]. Dėl šios priežasties matomas ne tik epoksi- funkcinės grupės kiekio sumažėjimas, bet ir sp<sup>2</sup>-C ryšio padidėjimas. Taip pat, 1 lentelėje GOKT produktuose matomas nežymus likusių deguoninių funkcinių grupių kiekio sumažėjimas.

Atlikus XPS tyrimą nustatyta, kad GO paviršiuje dominuoja hidroksi-, arba epoksi- funkcinės grupės. Atlikus GOKT sintezes ir ištyrus gautus produktu stebimas  $sp^2$ -C ryšių padidėjimas bei epoksi- funkcinų grupių sumažėjimas lyginant su žaliaviniais GO

### 3.3 UV šviesos sugerties analizė

Siekiant nustatyti kokio bangos ilgio UV šviesą sugeria susintetinti produktai, buvo atliktas sugerties tyrimas. Grafito oksidų ir iš jų gautų kvantinių taškų UV sugerties spektrai pateikti 10 paveiksle.



10 pav. UV šviesos sugerties spektrai

Nagrinėjant pateiktus spektrus (10 pav (a) ir (b)), matome, kad GO\_H ir GO\_CrO<sub>3</sub> UV spektruose yra būdingos dvi sugerties juostos ties 229 nm ir 302 nm bangos ilgiu. Pirmoji priskiriama aromatinių C=C ryšių  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektroniniams šuoliams, o antroji priskiriama C=O ryšio  $n \rightarrow \pi^*$  elektroniniams šuoliams [54]. Dėl konjugacijos, kuri pasireiškia tarp  $\pi$  elektronų ir laisvų elektronų porų, absorbcijos juosta būdinga aromatinių C=C ryšių  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektroniniams šuoliams dalinai uždengia mažo intensyvumo  $n \rightarrow \pi^*$  sugertį [54].

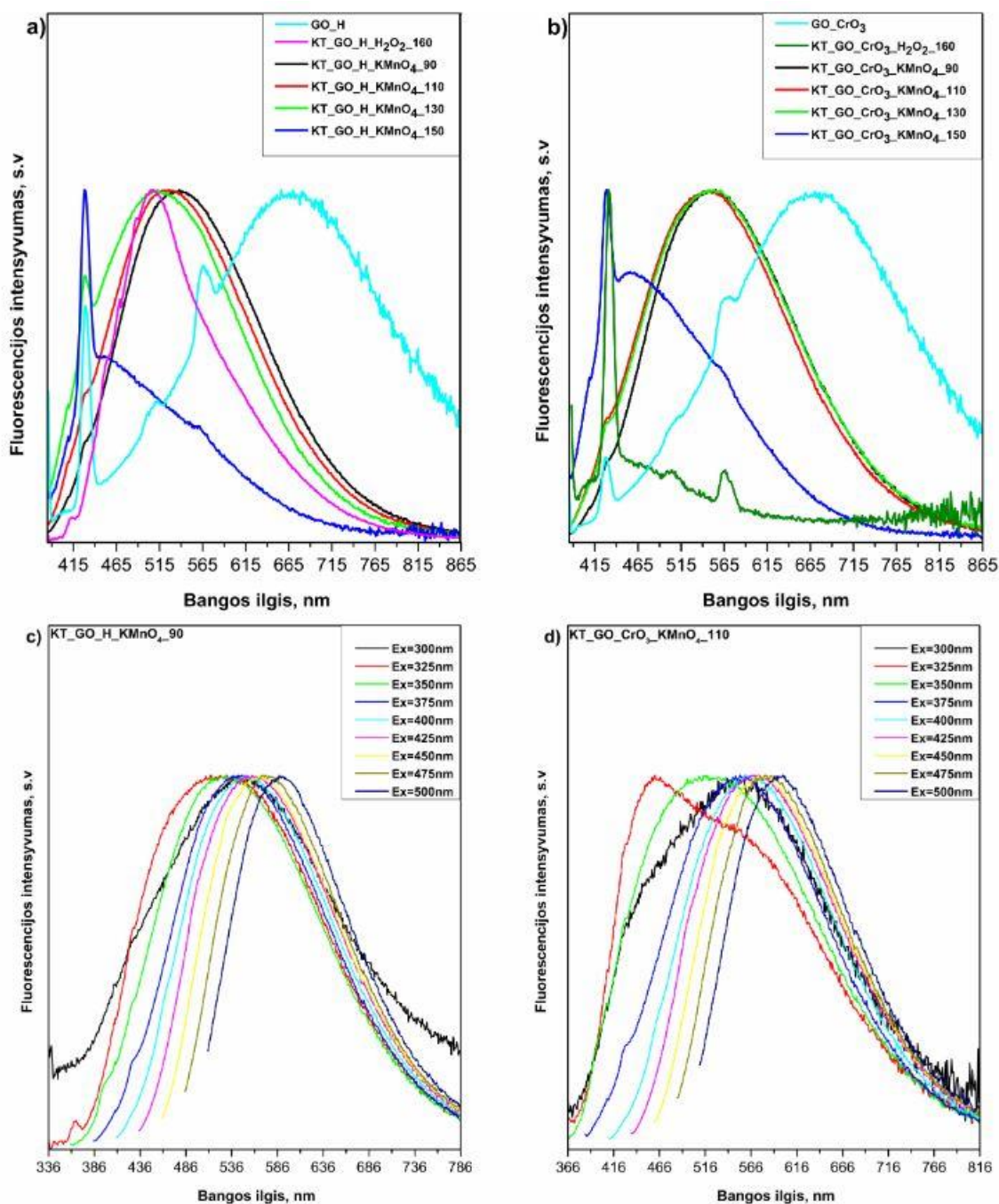
KT\_GO\_H\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>\_80 UV spektre stebimos tos pačios absorbcijos juostos kaip ir GO\_H atveju. Tačiau jų intensyvumas yra žymiai mažesnis. Prailginus GOKT sintezės laiką iki 120 ir 160 minučių, UV spektruose (KT\_GO\_H\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>\_120 ir KT\_GO\_H\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>\_160), matoma viena smailė, esanti ties 298 nm. Ši smailė būdinga grafito oksido kvantinių taškų elektronų šuoliui iš  $n$  į  $\pi^*$  sužadintą orbitalę [5]. Smailė ties 229 nm išnyksta galimai dėl to, kad GO oksiduojant vandenilio peroksidu yra suardoma  $\pi$  konjuguota ryšių sistema. Kadangi H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yra priskiriamas stipriems oksidatoriams, sintezės metu GO lakšto paviršiuje ir kraštuose yra įterpiamos papildomos deguoninės funkcinės grupės, o pats lakštas yra sukarpomamas [5]. Išnagrinėjus UV spektrus pateiktus 10 pav (b) dalyje, matome, kad tiek KT\_GO\_CrO<sub>3</sub>\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>\_80, tiek KT\_GO\_CrO<sub>3</sub>\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>\_120 absorbcijos spektruose stebima viena smailė, kuri atitinkamai yra ties 309 nm ir 301 nm bangos ilgiu. Ši smailė priskiriama C=O ryšio  $n \rightarrow \pi^*$  elektroniniams šuoliams. Atlikus GOKT sintezę 160 minučių, UV spektras pasikeičia iš esmės. Buvusios smailės ties 230 ir 303 nm išnyksta. Tokie pokyčiai galėtų būti siejami su visiškai suardyta GO  $\pi$  konjuguota ryšių sistema ir jo kristalinę struktūrą.

Atlikus senkančią sintezę, kur oksidatorius buvo naudojamas KMnO<sub>4</sub>, 10 pav. KT\_GO\_H\_KMnO<sub>4</sub>\_90, KT\_GO\_H\_KMnO<sub>4</sub>\_110 ir KT\_GO\_CrO<sub>3</sub>\_KMnO<sub>4</sub>\_90, KT\_GO\_CrO<sub>3</sub>\_KMnO<sub>4</sub>\_110, KT\_GO\_CrO<sub>3</sub>\_KMnO<sub>4</sub>\_130 produktuose stebima viena smailė, kuri atitinkamai yra ties 232 nm, 235 nm ir 231 nm, 234 nm ir 235 nm bangos ilgiu. Ši smailė būdinga redukuoto grafito oksido (rGO) elektronų šuoliui iš  $\pi$  į  $\pi^*$  sužadintą orbitalę [55]. Šios smailės galima atsiradimo priežastis yra atstatytos  $\pi$  konjuguotų ryšių sistemos. Padidinus reakcijos temperatūra iki 150 °C, UV spektruose (KT\_GO\_H\_KMnO<sub>4</sub>\_150, KT\_GO\_CrO<sub>3</sub>\_KMnO<sub>4</sub>\_150) produkte stebima smailė ties 290 nm ir 298 nm bangos ilgiu, kuri būdinga GOKT  $n \rightarrow \pi^*$  elektronų šuoliams. Remiantis gautais UV šviesos sugerties analizės rezultatais galima teigti, kad atlikus sintezę, kur oksidatorius H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, didžiausias GOKT kiekis gautas KT\_GO\_CrO<sub>3</sub>\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>\_160 produkte, nes smailė yra intensyviausia negu likusiųjų suspensijų, kurios pateiktos 10 pav. a) ir b) dalyse. Tuo tarpu, atlikus antrą sintezę, kur oksidatorius KMnO<sub>4</sub>, didžiausia GOKT koncentracija yra KT\_GO\_CrO<sub>3</sub>\_KMnO<sub>4</sub>\_150 produkte. Pastarojo produkto sugerties smailė yra intensyviausia negu likusiųjų suspensijų smailės 10 pav. c) ir d) dalyse.

Taigi, UV šviesos sugerties analizė parodė, kad GO yra būdingi C=C ryšio  $\pi \rightarrow \pi^*$  bei C=O ryšio  $n \rightarrow \pi^*$  elektronų šuoliams. Tuo tarpu, GOKT UV šviesos sugerties spektruose stebimas C=O ryšio  $n \rightarrow \pi^*$  elektronų šuoliai.

### 3.4 Optinių savybių tyrimas

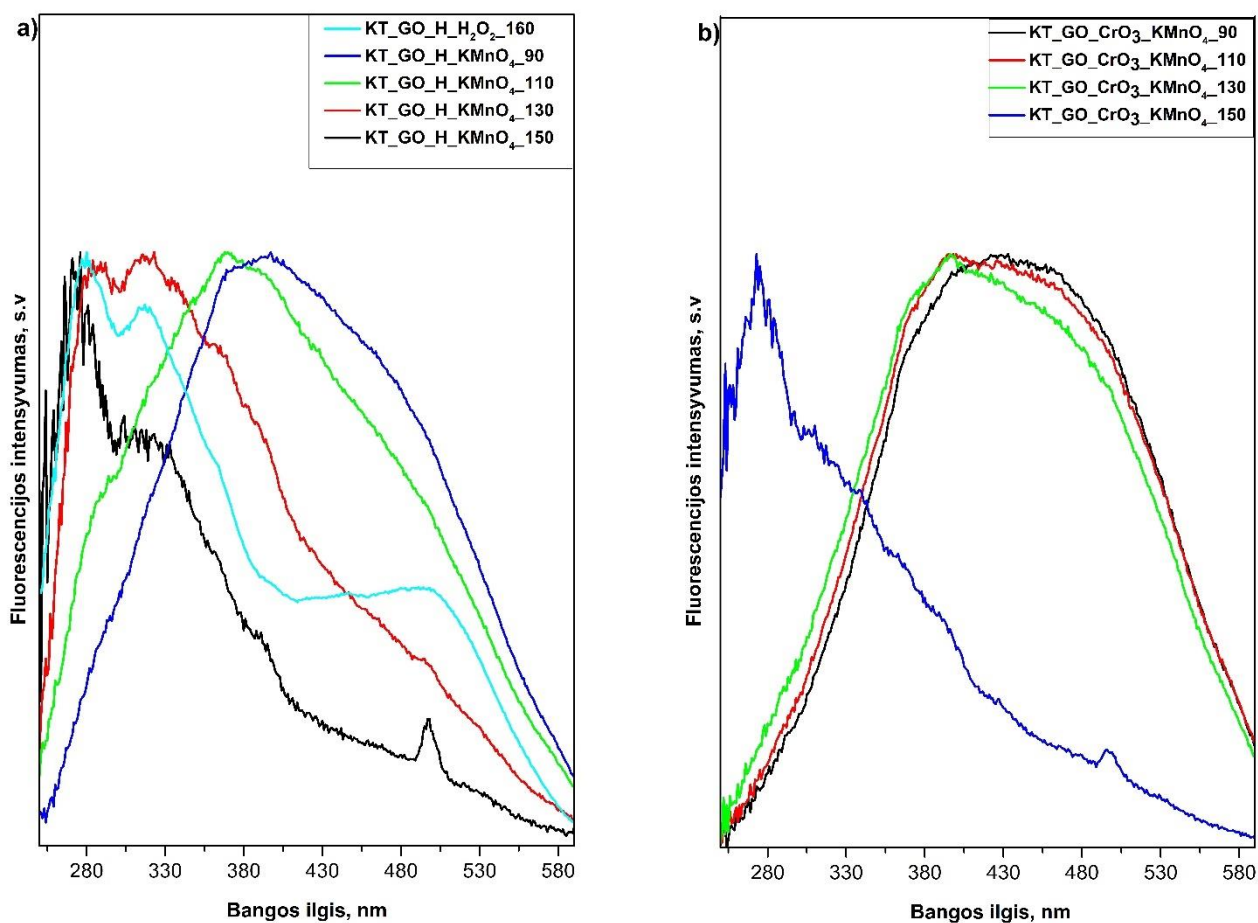
Siekiant ištirti paruoštų GOKT optines savybes, buvo atliktas fluorescencijos spektroskopijos tyrimas. GO\_H, KT\_GO\_H bei KT\_GO\_CrO<sub>3</sub> fluorescencijos, sužadavimo spektrai, fluorescencijos gesimo trukmės bei spalvinės koordinatės pateiktos atitinkamai 11 pav., 12 pav., 13 pav., 14 pav., 15 pav.



**11 pav.** GO\_H (a) ir GOKT (a,b) fluorescencijos spektrai (sužadavimo bangos ilgis 375 nm). KT\_GO\_H\_KMnO<sub>4</sub>\_90 (c) ir KT\_GO\_CrO<sub>3</sub>\_KMnO<sub>4</sub>\_110 (d) fluorescencijos spektrai (sužadavimo bangos ilgis nuo 300 nm iki 500 nm)

Išnagrinėjus 11 pav. matome, kad GO\_H spektre yra trys smailės ties 430 nm, 565 nm ir 671 nm bangos ilgiu. Šios trys smailės, taip pat, matomos ir kituose ištirtuose GO fluorescencijos spektruose, kurios aprašomos mokslinėje literatūroje [56]. Smailė ties 430 nm bangos ilgiu stebima ne tik GO\_H, bet kituose junginiuose. Ši smailė yra intensyviausia KT\_GO\_H\_KMnO<sub>4</sub>\_150, KT\_GO\_CrO<sub>3</sub>\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>\_160, KT\_GO\_CrO<sub>3</sub>\_KMnO<sub>4</sub>\_150 produktuose. Šios smailės atsiradimo priežastis – „Zig Zag“ struktūros susidarymas grafeno lakšto kraštuose,  $\pi$  konjuguotų ryšių sistemos pagausėjimas bei dominuojantys elektronų šuoliai iš  $\pi^*$  į  $\pi$  orbitalę. Likusi smailė ties 530 nm, kuri

matoma 11 pav. a) dalyje, yra būdinga GOKT [56]. Keliant reakcijos temperatūrą iki 130 °C vyksta mėlynasis smailės poslinkis ir smailių maksimumai pasistumia nuo 540 nm iki 510 nm. Tai rodo didėjančią  $\pi$  konjuguotų ryšių sistemos kiekį bei mažėjantį dalelių dydį. Tuo tarpu, 11 pav. b) dalyje keliant reakcijos temperatūrą nuo 90 °C iki 130 °C stebimas nežymus smailių hipsochrominis poslinkis ties 570 nm bangos ilgiu. 11 pav. c) ir d) dalyje yra pateiktos dviejų GOKT fluorescencijos spektrai, kurie buvo sužadinti nuo 300 nm iki 500 nm bangos ilgiu. KT\_GO\_H\_KMnO<sub>4</sub>\_90 ir KT\_GO\_CrO<sub>3</sub>\_KMnO<sub>4</sub>\_110 pasirinkti, nes rodė intensyviausią fluorescenciją negu likusieji produktai. Žvelgiant į šių dviejų GOKT fluorescencijos spektrus matome, kad sužadinus 300 nm bei nuo 375 nm iki 500 nm bangos ilgiais stebimas smailės poslinkis į ilgesnių bangų pusę. Tuo tarpu, sužadinus 325 nm ir 350 nm bangos ilgiais stebimas smailės poslinkis į trumpesnių bangų pusę.



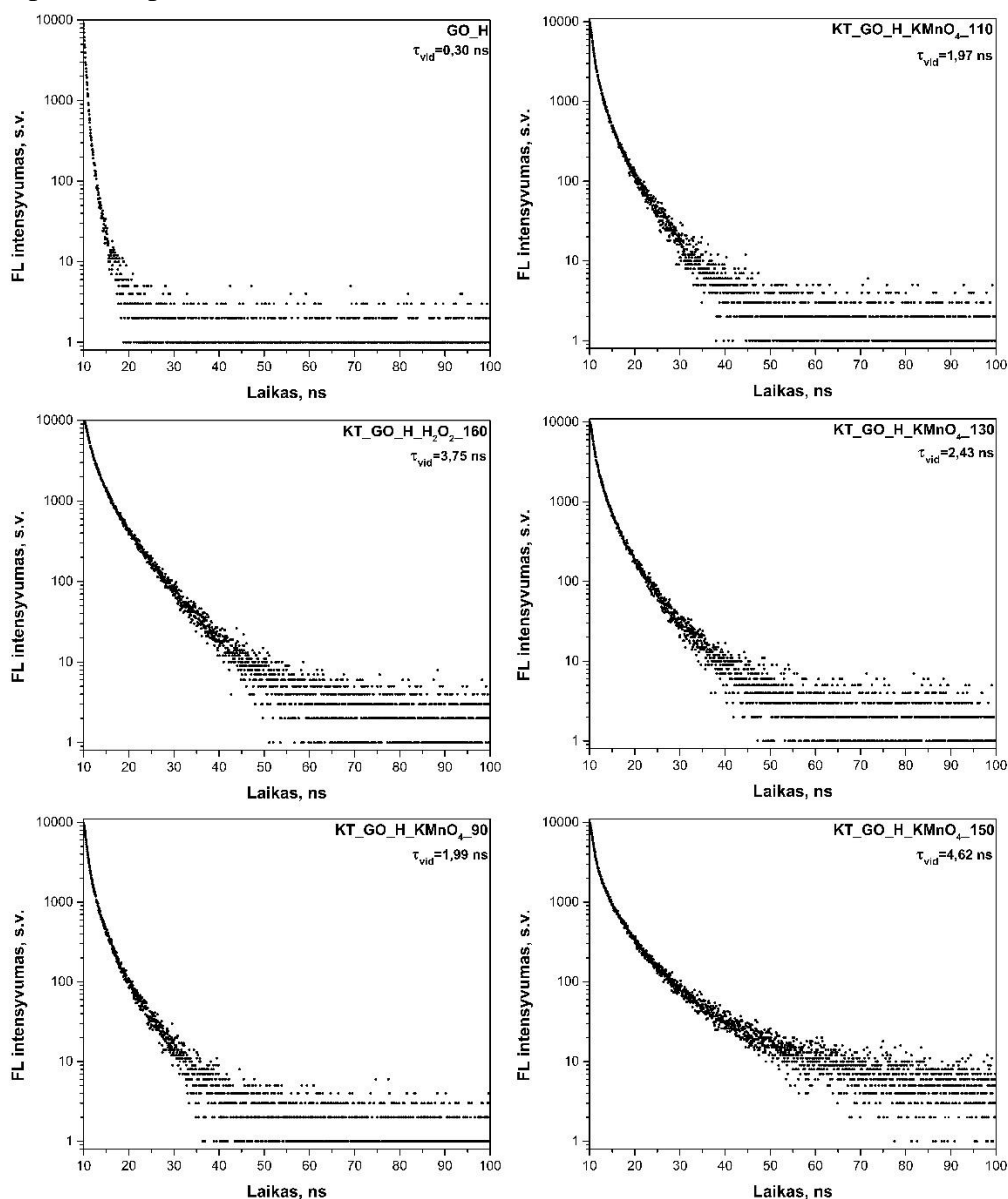
**12 pav.** Iš GO\_H gautų GOKT (a) ir iš GO\_CrO<sub>3</sub> gautų GOKT sužadavimo spektrai (emisijos bangos ilgis 600 nm).

12 paveiksle yra pateikti GOKT sužadavimo spektrai. Nagrinėjant 12 paveikslo a) dalį pastebėta, kad keliant reakcijos temperatūrą nuo 90 °C iki 130 °C stebimas smailių poslinkis į mažesnių bangos ilgių pusę (nuo 410 nm iki 280). Tuo tarpu, KT\_GO\_CrO<sub>3</sub>\_KMnO<sub>4</sub>\_90, KT\_GO\_CrO<sub>3</sub>\_KMnO<sub>4</sub>\_110, KT\_GO\_CrO<sub>3</sub>\_KMnO<sub>4</sub>\_130 smailės pasilenka nežymiai viena kitos atžvilgiu. Tačiau didelis smailės poslinkis į mažesnių bangų pusę (280 nm) stebimas KT\_GO\_CrO<sub>3</sub>\_KMnO<sub>4</sub>\_150 spektre. Galima priežastis ta, kad sintezės metu naudojama 150 °C temperatūra yra pakankama  $\pi$  konjuguotų ryšių sistemai atstatyti. Be to, KT\_GO\_H\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>\_160, KT\_GO\_H\_KMnO<sub>4</sub>\_150, KT\_GO\_CrO<sub>3</sub>\_KMnO<sub>4</sub>\_150 produktuose stebimas sužadavimas ties 500



nm bangos ilgiu. Šios smailės galimos atsiradimo priežastys – sumažėjusių deguoninių funkcinių grupių kiekis, padidėjusi  $\pi$  konjuguotų ryšių sistemos kiekis.

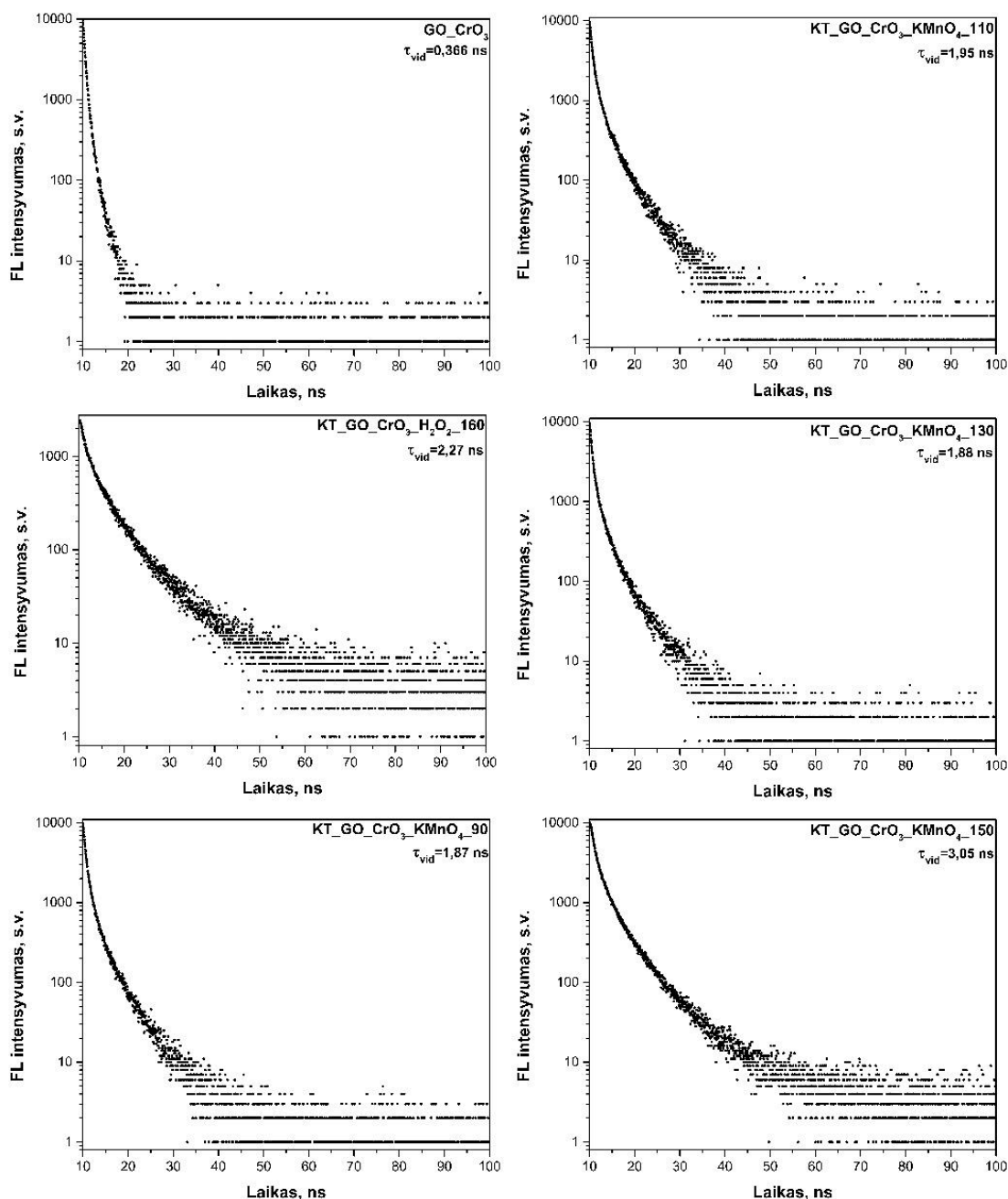
Nagrinėjant kvantinių taškų savybes, sekantis svarbus parametras – fluorescencijos gesimo trukmė. Atlikus šios savybės tyrimą, gauti rezultatai bei apskaičiuotos vidutinės gesimo trukmės pateiktos 13 pav ir 14 pav.



**13 pav.** GO\_H bei iš jo gautų GOKT fluorescencijos gesimo trukmių kreivės, su pateiktomis apskaičiuotomis  $\tau_{\text{vid}}$  reikšmėmis.

Kaip matome 13 ir 14 paveiksluose, visiems produktams būdinga monoeksponentinė kreivė. GO\_H pasižymi vidutine gesimo trukme, kurios vertė lygi 0,30 ns, o GO\_CrO<sub>3</sub>  $\tau_{\text{vid}} = 0,37$  ns. Tuo tarpu, GOKT, gautų iš GO\_H, mažiausia  $\tau_{\text{vid}}$  vertė apskaičiuota KT\_GO\_H\_KMnO<sub>4</sub>\_110 ( $\tau_{\text{vid}} = 1,97$ ), o didžiausia - KT\_GO\_H\_KMnO<sub>4</sub>\_150 ( $\tau_{\text{vid}} = 4,62$  ns). KT\_GO\_H\_KMnO<sub>4</sub>\_150 produkto didžiausia  $\tau_{\text{vid}}$  vertės priežastis gali būti paašškinta didesne defektų koncentracija, kurią parodė Raman'o tyrimas. Nagrinėjant 14 paveikslą matome, kad KT\_GO\_CrO<sub>3</sub>\_KMnO<sub>4</sub>\_90 molekulės sužadintoje būsenoje išlieka trumpiausiai ( $\tau_{\text{vid}} = 1,87$  ns), o KT\_GO\_CrO<sub>3</sub>\_KMnO<sub>4</sub>\_150

ilgiausiai ( $\tau_{\text{vid}} = 3,05$  ns). Apžvelgiant 13 ir 14 paveikslus galima pastebėti, kad visų gautų produktų iš GO\_H ar GO\_CrO<sub>3</sub> vidutinės fluorescencijos gyvavimo trukmės padidėja mažiausia 8 kartus, lyginant su žaliaviniu GO. Tai parodo, kad GO kvantinių taškų sintezė buvo atlikta sėkmingai.

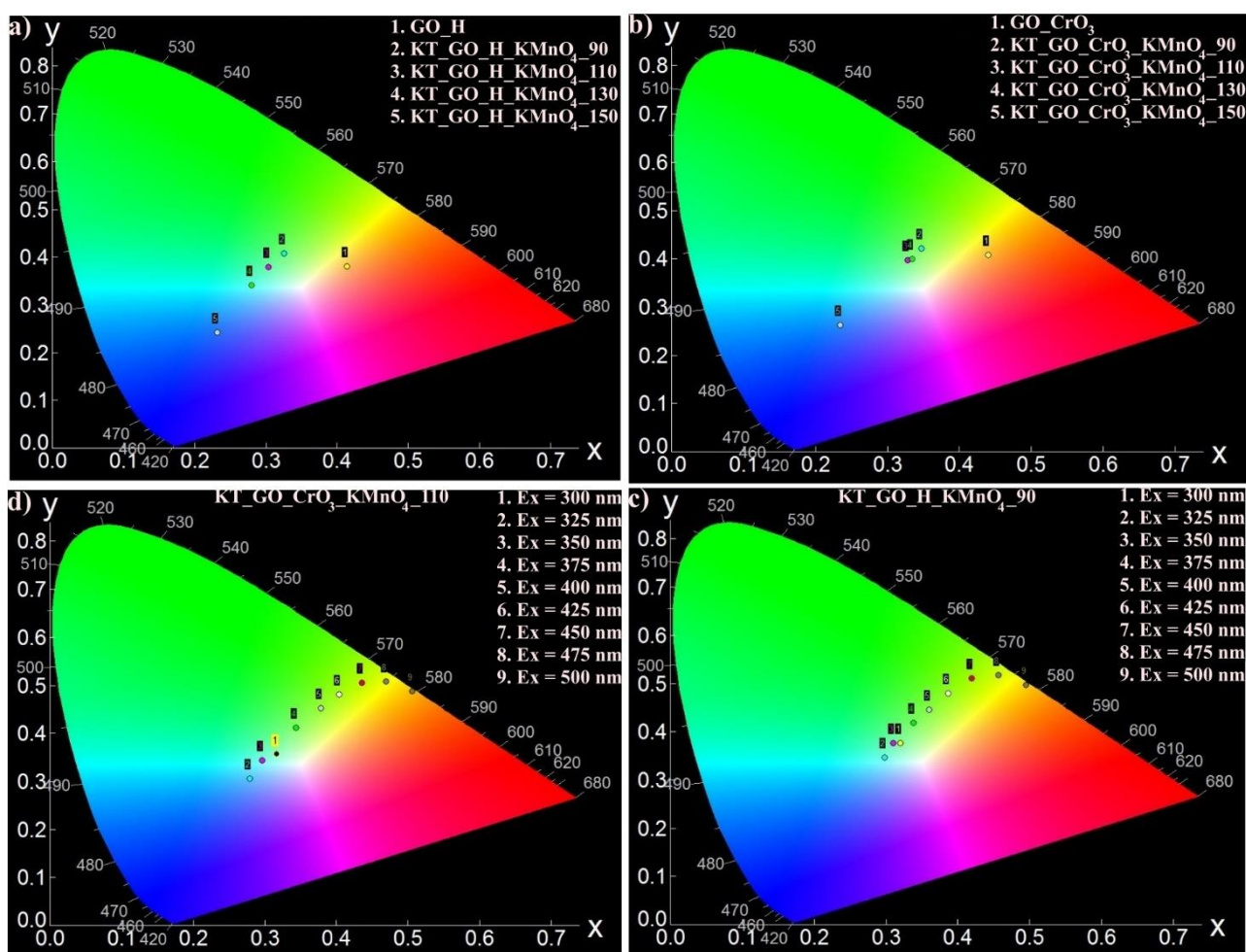


**14 pav.** GO\_CrO<sub>3</sub> bei iš jo gautų GOKT fluorescencijos gesimo trukmių kreivės, su pateiktomis apskaičiuotomis  $\tau_{\text{vid}}$  reikšmėmis.

Iš emisijos spektrų apskaičiuotos spalvinės koordinatės yra pateiktos 15 paveiksle. Analizuojant spalvines koordinates pastebėta, kad tiek GO\_H, tiek GO\_CrO<sub>3</sub> fluorescuoja oranžinės spalvos šviesa. Šie rezultatai sutampa su kitų autorių rezultatais [56]. Ištyrus KT\_GO\_H\_KMnO<sub>4</sub>\_90, KT\_GO\_H\_KMnO<sub>4</sub>\_110 ir KT\_GO\_CrO<sub>3</sub>\_KMnO<sub>4</sub>\_90, KT\_GO\_CrO<sub>3</sub>\_KMnO<sub>4</sub>\_110, KT\_GO\_CrO<sub>3</sub>\_KMnO<sub>4</sub>\_130 produktus nustatyta, kad jie fluorescuoja žalios spalvos šviesa, o KT\_GO\_H\_KMnO<sub>4</sub>\_130 – mėlynos. Pasiekus 150 °C temperatūrą ir sužadinus 375 nm bangos ilgiu

tiek KT\_GO\_H\_KMnO<sub>4</sub>\_150, tiek KT\_GO\_CrO<sub>3</sub>\_KMnO<sub>4</sub>\_150 skleidžia mėlyną šviesą. Be to, 15 paveikslo a) ir b) dalyse matome, kad keliant reakcijos temperatūrą stebimas mėlynasis poslinkis. Tuo tarpu, 15 paveikslo c) ir d) dalyse pateikta atitinkamai KT\_GO\_H\_KMnO<sub>4</sub>\_90 ir KT\_GO\_CrO<sub>3</sub>\_KMnO<sub>4</sub>\_110 fluorescuojamos bangos ilgio priklausomybė nuo sužadino bangos ilgio. Kaip matome, rezultatai koreliuoja su fluorescencijos spektrais. Keliant reakcijos temperatūrą, gauti GOKT emituoja nuo mėlynos iki oranžinės spalvos.

Taigi, atlikus optinių savybių analizę nustatyta, kad sužadinus KT\_GO\_H\_KMnO<sub>4</sub>\_90 KT\_GO\_CrO<sub>3</sub>\_KMnO<sub>4</sub>\_110 produktus nuo 300 nm iki 500 nm ilgio bangomis stebimas smailų poslinkis į trumpesnių bangų pusę. Tuo tarpu, atlikus vidutinės gesimo trukmės skaičiavus pastebėta, kad KT\_GO\_H\_KMnO<sub>4</sub>\_150 ( $\tau_{\text{vid}} = 4,62$  ns) bei KT\_GO\_CrO<sub>3</sub>\_KMnO<sub>4</sub>\_150 ( $\tau_{\text{vid}} = 3,05$  ns) fluorescuoja ilgiausiai. Taip pat, gautos spalvinės koordinatės parodė, kad GO\_H ir GO\_CrO<sub>3</sub> fluorescuoja oranžinės spalvos šviesą sužadinus 375 nm bangos ilgiu. Tuo tarpu, sužadinus GOKT 375 nm bangos ilgiu stebimas mėlynasis poslinkis. Tačiau sužadinus nuo 300 nm iki 500 nm bangos ilgiu, gauti GOKT emituoja nuo mėlynos iki oranžinės spalvos.

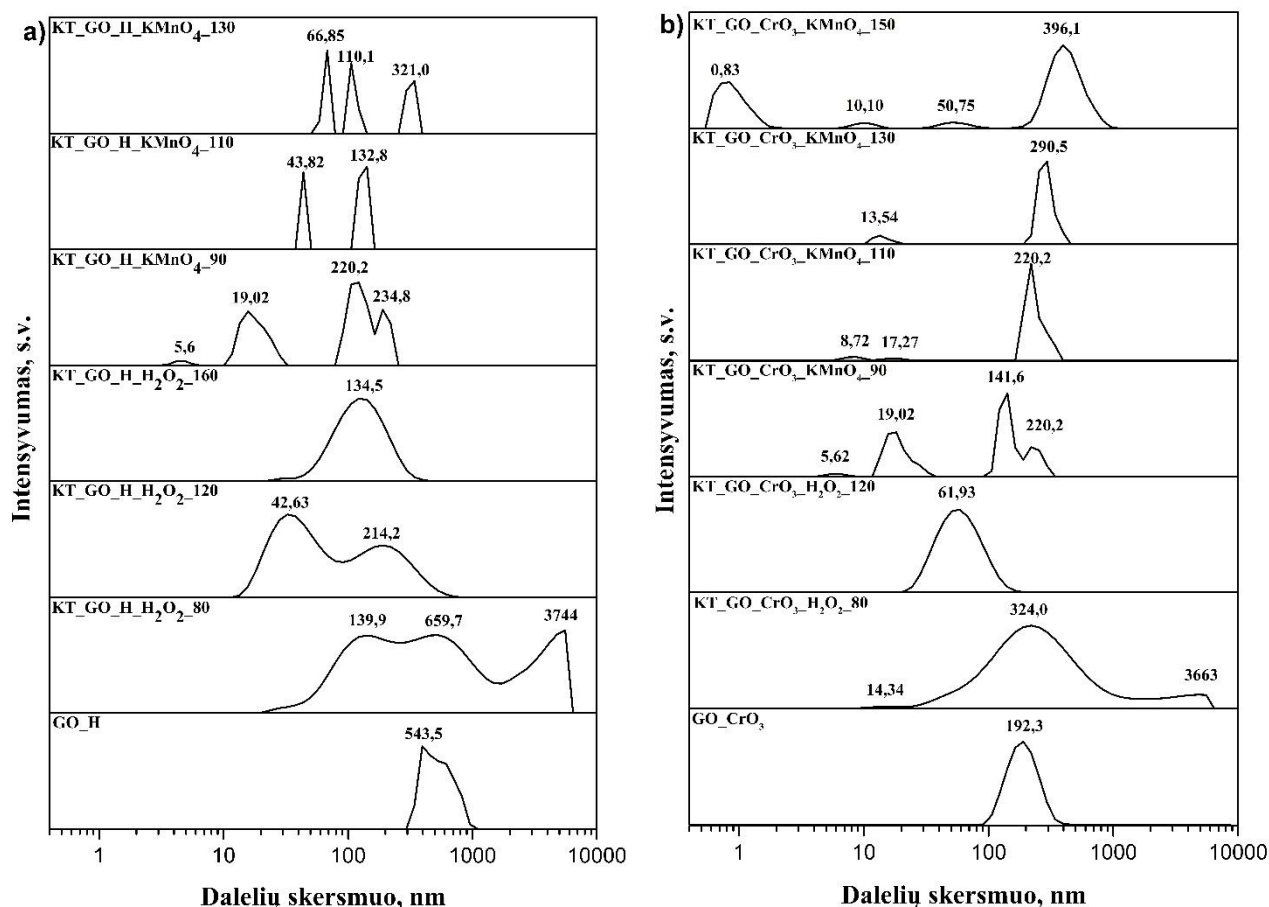


**15 pav.** GO\_H (a) bei GO\_CrO<sub>3</sub> (b) ir iš jų gautų GOKT spalvinės koordinatės (sužadino bangos ilgis 375 nm). KT\_GO\_H\_KMnO<sub>4</sub>\_90 (c) ir KT\_GO\_CrO<sub>3</sub>\_KMnO<sub>4</sub>\_110 (d) spalvinės koordinatės (sužadino bangos ilgis nuo 300 nm iki 500 nm).



### 3.5 GO ir GOKT dalelių dydžio tyrimas DLS metodu

Siekiant nustatyti dalelių dydžio pasiskirstymą GO bei gautuose GOKT produktuose buvo atlikta DLS analizė. DLS metodu nustatytos GO bei GOKT dalelių dydžio pasiskirstymo kreivės pateiktos 16 paveiksle.



16 pav. Dalelių dydžio pasiskirstymo kreivės

Remiantis analizės rezultatais, pateiktais 16 (a) paveiksle, galima teigti, kad GO\_H vidutinis dalelių dydis yra 543,5 nm, kai tuo tarpu GO\_CrO<sub>3</sub> 192,3 nm (Pav 16 (b)). Toks dalelių dydžio skirtumas tarp dviejų GO galimas dėl to, kad GO\_CrO<sub>3</sub> gautas iš daliniai oksiduoto grafito. Atlikus grafito dalinę oksidaciją padidėja defektų struktūroje ir Hummers'o sintezės metu grafito kristalitai yra lengviau suskaidomi į mažesnes daleles. Atlikus GOKT sintezę hidroterminiu metodu, kurio metu GO\_H buvo oksiduojamas H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 80 minučių, gauto produkto dalelių dydis siekia 139,9 nm. KT\_GO\_H\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>\_80 nanodalelės yra linkusios agreguotis ir grafike stebimas dalelių dydis, kuris yra 659,7 nm ir 3744 nm. Padidinus reakcijos laiką iki 120 minučių dalelės sumažėja iki 42,63 nm, bet vis dar yra išlikusių ir didesnio dydžio ~ 214,2 nm dalelės. Be to, galima pastebėti, kad KT\_GO\_H\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>\_80 atveju yra stebimas platus dalelių dydžio pasiskirstymas, lyginant su KT\_GO\_H\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>\_120. Galiausiai, prailginus reakcijos laiką iki 160 minučių stebimas dalelių dydžio pasiskirstymo intervalo sumažėjimas, o šioje suspensijoje dominuoja 134,5 nm dydžio dalelės. Išnagrinėjus duomenis, pateiktus x pav. (b) dalyje, matome, kad GOKT, gautų naudojant H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, atveju išlieka ta pati tendencija. KT\_GO\_CrO<sub>3</sub>\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>\_80 suspensijoje dominuoja trijų dydžių dalelės. Be to, šios GOKT nanodalelės taip pat yra linkusios agreguotis į 324,0 nm ir 3663 nm dydžio daleles.

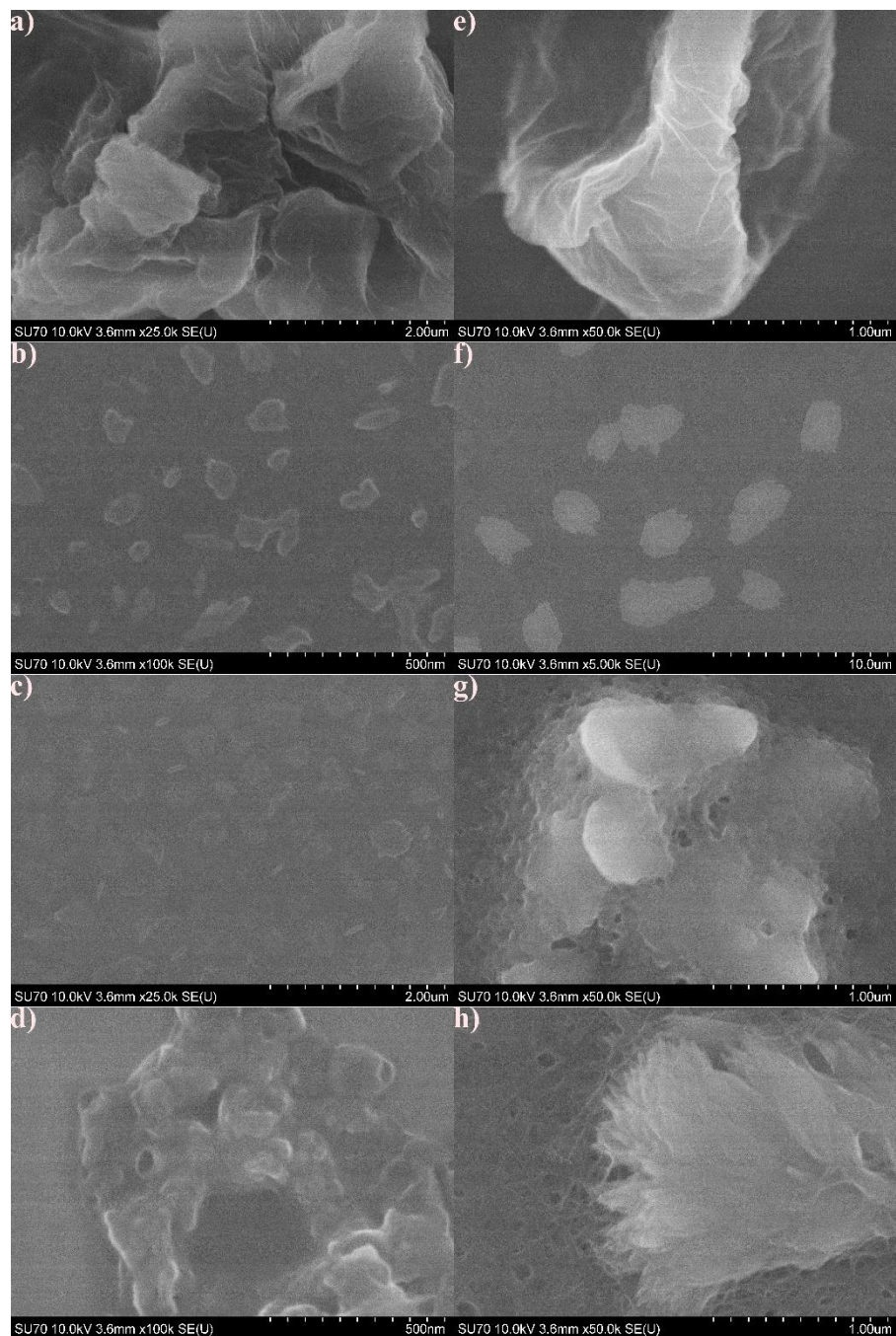
Agregacija galima dėl  $\pi$ - $\pi$  ryšio tarp GOKT, kuomet sumažėjusių deguoninių funkcinų grupių kiekis sukelia šio ryšio sustiprėjimą [5]. Tačiau, šiame mėginyje yra nedidelis kiekis 14,34 nm dydžio dalelių. Šio mažo dydžio dalelių atsiradimą galima paaiškinti tuo, kad GO\_CrO<sub>3</sub> yra labiau oksiduotas lyginant su GO\_H. Oksidacijos metu smulkėja grafito kristalitai ir tuo pačiu didėja grafeno lakštų defektiškumas dėl suardytos  $\pi$ -konjuguotų ryšių sistemos [5]. Prailginus reakcijos laiką iki 120 minučių, stebimas dalelių dydžio intervalo susiaurėjimas, o dominuojantis vidutinis dalelių dydis yra 61,93 nm. Galiausiai, padidinus reakcijos laiką iki 160 minučių buvo suardyta  $\pi$ -konjuguotų ryšių sistema, todėl įvyko dalelių degradacija. Dėl šios priežasties nepavyko atlikti KT\_GO\_CrO<sub>3</sub>\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>\_160 produkto DLS analizės.

GOKT sintezėje naudojant KMnO<sub>4</sub> oksidatorių, stebimas mažesnis dalelių dydžio pasiskirstymas (16 pav. (a)). KT\_GO\_H\_KMnO<sub>4</sub>\_90 grafike stebimas vidutinis dalelių dydis nuo 5,6 nm iki 234,8. Padidinus reakcijos temperatūrą iki 110 °C, pradeda dominuoti 43,82 nm ir 132,8 nm dydžio dalelės. Toliau padidinus reakcijos temperatūrą 20 °C, dalelės yra redukuojamos, susidaro agregatai ir stebimas dalelių dydžio padidėjimas lyginant su KT\_GO\_H\_KMnO<sub>4</sub>\_110. KT\_GO\_H\_KMnO<sub>4</sub>\_150 nepavyko iširti DLS metodu, dėl pilnai įvykusios redukcijos. Tuo tarpu GO\_CrO<sub>3</sub> hidrotermiškai apdorojant H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ir KMnO<sub>4</sub> mišiniu, galima įžvelgti dalelių dydžio priklausomybę nuo temperatūros. Keliant reakcijos temperatūrą mažėja dalelių dydis. Mažiausiu dalelių dydžiu ~0,83 nm pasižymi KT\_GO\_CrO<sub>3</sub>\_KMnO<sub>4</sub>\_150 mėginys. Remiantis gautais DLS analizės rezultatais galima pastebėti, kad mažiausio dydžio GOKT galima gauti iš GO\_CrO<sub>3</sub> ir naudojant KMnO<sub>4</sub> oksidatorių.

Apibendrinus, visuose produktuose, išskyrus KT\_GO\_H\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>\_80 ir KT\_GO\_CrO<sub>3</sub>\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>\_80, vyrauja mažesnio dydžio dalelės, lyginant su žaliaviniu GO. Smulkausios dalelės nustatytos KT\_GO\_CrO<sub>3</sub>\_KMnO<sub>4</sub>\_150 produkte.

### 3.6 Grafito oksido kvantinių taškų morfologijos tyrimas

Siekiant nustatyti GO bei GOKT paviršiaus morfologiją buvo atlikta SEM analizė. Nuotraukos pateiktos 17 ir 18 pav.



**17 pav.** GO\_H (a), KT\_GO\_H\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>\_80 (b), KT\_GO\_H\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>\_120 (c), KT\_GO\_H\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>\_160 (d), GO\_CrO<sub>3</sub> (e), KT\_GO\_CrO<sub>3</sub>\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>\_80 (f), KT\_GO\_CrO<sub>3</sub>\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>\_120 (g), KT\_GO\_CrO<sub>3</sub>\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>\_160 (h) SEM nuotraukos.

Gautuose nuotraukuose galime pastebėti, kad GO\_H ir GO\_CrO<sub>3</sub> grafito oksiduose dominuoja sluoksnuota dalelių struktūra. Tuo tarpu, KT\_GO\_H\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>\_80 ir KT\_GO\_CrO<sub>3</sub>\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>\_80 produktų SEM vaizduose matoma susmulkėjusi, plokščios struktūros dalelių struktūra. Prailginus reakcijos laika iki 120 min, KT\_GO\_H\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>\_120 bei KT\_GO\_CrO<sub>3</sub>\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>\_120 produktuose atitinkamai galima stebėti smulkių, plokščios formos morfologiją. Pasiekus 160 minučių reakcijos laiką, KT\_GO\_H\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>\_160 medžiagoje stebimas stiprus porėtumas, o tuo tarpu KT\_GO\_CrO<sub>3</sub>\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>\_160 produkte matoma dominuojanti grafito oksido morfologija.

## IŠVADOS

1. Sėkmingai atlikta GO sintezė tradiciniu ir modifikuotu Hummers'o metodu. Hidroterminiu metodu, naudojant du skirtingus oksidatorius ir du skirtingus žaliavinius GO, susintetinti GOKT. Gauti mėginiai ištirti naudojant Rentgeno fotoelektronų spektrinę (XPS), Ramano sklaidos spektrinę analizes, dinaminės šviesos sklaidos (DLS), skenuojančiosios elektroninės mikroskopijos (SEM), UV šviesos sugerties bei optinių savybių tyrimus.
2. Atlikus XPS tyrimą nustatyta, kad GO paviršiuje dominuoja hidroksi-, arba epoksi- funkcinės grupės. Atlikus GOKT sintezes ir ištyrus gautus produktus nustatytas  $sp^2$ -C ryšių padidėjimas bei epoksi-funkcinių grupių sumažėjimas lyginant su žaliaviniais GO. Vadinasi, sintetinant GOKT yra dalinai atstatoma grafitinė struktūra, o epoksi funkcinę grupių sumažėjimas rodo vykstantį grafeno lakštų karpymą per šią deguoninę funkcinę grupę.
3. UV šviesos sugerties analizė parodė, kad GO vyksta C=C ryšio  $\pi \rightarrow \pi^*$  bei C=O ryšio  $n \rightarrow \pi^*$  elektronų šuoliai. Tuo tarpu, GOKT UV šviesos sugerties spektruose nustatytas C=O ryšio  $n \rightarrow \pi^*$  elektronų šuoliai. Atlikus fluorescencijos spektroskopijos tyrimą nustatyta, kad sužadinus GOKT bangos ilgiais nuo 300 nm iki 500 nm stebimas smailių poslinkis į ilgesnių bangų pusę. GOKT sužadavimo spektrai parodė, kad didžiausias smailės poslinkis stebimas KT\_GO\_CrO<sub>3</sub>KMnO<sub>4</sub>\_150 bei KT\_GO\_H\_KMnO<sub>4</sub>\_150 produktuose. Tai rodo, kad sintezės metu naudojama 150 °C temperatūra yra pakankama  $\pi$  konjuguotų ryšių sistemai atstatyti. Taip pat apskaičiuotos vidutinės gesimo trukmės, kurių reikšmės parodė, kad KT\_GO\_H\_KMnO<sub>4</sub>\_150 ( $\tau_{vid} = 4,62$  ns) bei KT\_GO\_CrO<sub>3</sub>KMnO<sub>4</sub>\_150 ( $\tau_{vid} = 3,05$  ns) fluorescuoja ilgiausiai. Gautos spalvinės koordinatės parodė, kad GO\_H ir GO\_CrO<sub>3</sub> fluorescuoja oranžinės spalvos šviesą sužadinus 375 nm bangos ilgiu. Tuo tarpu, sužadinus GOKT 375 nm bangos ilgiu nustatytas mėlynasis poslinkis. Tačiau sužadinus nuo 300 nm iki 500 nm bangos ilgiu, gauti GOKT emituoja nuo mėlynos iki oranžinės spalvos.
4. Ramano sklaidos metodu nustatyta, jog GO\_H ir GO\_CrO<sub>3</sub> I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> santykiai atitinkamai yra 1,01 ir 1,05. Ištyrus GOKT pastebėta, kad didžioji dalis GOKT turi mažesnes I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> santykio vertes lyginant su GO. I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> verčių sumažėjimas parodo, kad yra atstatoma atstatoma  $\pi$ -konjuguotų ryšių sistema. Didžiausia defektų koncentracija nustatyta KT\_GO\_H\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>\_160 produkte, o mažiausia – KT\_GO\_CrO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>\_160. Vadinasi, naudojant H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, kaip oksidatorių, ir naudojant žaliavinį GO\_CrO<sub>3</sub> gauti KT\_GO\_CrO<sub>3</sub> turi mažesnę defektų koncentraciją negu KT\_GO\_H.
5. Dinaminės šviesos sklaidos analizės rezultatai parodė, kad GO\_H pasižymi vidutiniu ~ 543,5 nm dalelių dydžiu, o tuo tarpu GO\_CrO<sub>3</sub> 192,3 nm. Mažiausio dydžio dalelės nustatytos KT\_GO\_CrO<sub>3</sub>KMnO<sub>4</sub>\_150 produkte, o dėl įvykusios agregacijos didžiausios dalelės nustatytos KT\_GO\_H\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>\_80 suspensijoje. Atlikus SEM tyrimą pastebėta, kad GO\_H ir GO\_CrO<sub>3</sub> grafito oksiduose dominuoja sluoksniuota dalelių struktūra. Sluoksniuota, tačiau mažos dalelės nustatytos KT\_GO\_H\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>\_120 bei KT\_GO\_CrO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>\_120 produktuose.

## SANTRAUKA

### VILNIAUS UNIVERSITETAS CHEMIJOS IR GEOMOKSLŲ FAKULTETAS

TAUTVYDAS NAVICKAS

#### **Grafeno oksido kvantinių taškų sintezė hidroterminiu metodu ir struktūrinių bei liuminescencinių savybių tyrimas**

Grafeno oksido kvantiniai taškai (GOKT) susilaukia didelio mokslininkų dėmesio dėl mažo toksiškumo, didelio paviršiaus ploto, galimybės funkcionalizuoti, stabilios liuminescencijos. Tačiau GOKT pasižymi mažu stabilumu suspensijose, siauriu emituojamos spalvos ruožu bei didele defektų koncentracija struktūroje. Atsižvelgiant į esamas problemas iškeltas šio darbo tikslas: hidroterminiu metodu susintetinti grafito oksido (GO) kvantinius taškus ir atlikti jų struktūrinę bei optinių savybių analizę. Atlikta grafito oksido sintezė naudojant tradicinį Hummers metodą bei šio metodo modifikaciją. Gauti GO panaudoti grafito oksido kvantiniams taškams gauti, atliekant dvi skirtingas sintezes hidroterminiu metodu. Pirmojoje sintezėje – oksidatorius  $H_2O_2$  ir keičiamas laikas nuo 80 min iki 160 min. Antrojoje sintezėje – oksidatorius  $KMnO_4$  ir keičiama temperatūra nuo  $90\text{ }^\circ\text{C}$  iki  $150\text{ }^\circ\text{C}$ . GO bei gauti GOKT charakterizuoti skirtingais metodais. XPS spektroskopijos analizė buvo naudojama nustatyti ir patvirtinti deguoninių funkcinų grupių buvimą. Raman spektroskopijos analizė naudota norint įvertinti struktūrines savybes. UV šviesos sugerties bei fluorescencijos tyrimai atlikti optinėms savybėms ištirti. GO ir GOKT produktai ištirti DLS norint nustatyti dalelių dydi. SEM tyrimas parodė dalelių morfologiją.

Iš gautų rezultatų nustatyta, kad mažiausia defektų koncentracija nustatyta GOKT, kurie yra gauti naudojant  $H_2O_2$  oksidatorių ir  $GO\_CrO_3$ . Atliktas XPS tyrimas parodė, kad visuose GOKT reikšmingai sumažėja epoksi- funkcinų grupių kiekis ir yra dalinai atstatoma  $\pi$  konjuguotų ryšių sistema. Remiantis optinių savybių tyrimo metu gautais rezultatais nustatyta, kad sintetinant GOKT ir naudojant  $KMnO_4$  oksidatorių yra pasiekama didžiausia vidutinės fluorescencijos gesimo reikšmė. Taip pat nustatyta, kad  $KT\_GO\_CrO_3\_KMnO_4\_110$  emituoja nuo mėlynos iki oranžinės spalvos, kai yra sužadinama nuo 300 nm iki 500 nm bangos ilgiu. Tuo tarpu, DLS tyrimas parodė, kad smulkiausias dalelės gaunamos tuomet, kai oksidatoriumi yra naudojamas  $KMnO_4$ .

## SUMMARY

VILNIUS UNIVERSITY

FACULTY OF CHEMISTRY AND GEOSCIENCES

TAUTVYDAS NAVICKAS

### **Investigation of Structural and Luminescent Properties of Graphene Oxide Quantum Dots Synthesized by Hydrothermal Method**

Graphene oxide quantum dots (GOKT) are receiving a lot of attention from scientists due to their low toxicity, large surface area, ability to functionalize, and stable luminescence. However, GOKT has low stability in suspensions, a narrow range of emitted color, and a high concentration of defects in the structure. Considering the existing problems, the aim of this work was to synthesize quantum points of graphite oxide from different graphite oxides (GO) by hydrothermal method and perform their structural and optical properties.

The products of graphite oxidation have been synthesized using traditional Hummers methods and its different modification. GO was used to obtain graphene oxide quantum dots by performing two different syntheses by the hydrothermal method. In the first synthesis - oxidizer  $\text{H}_2\text{O}_2$  and where the time of synthesis was changed from 80 min to 160 min, by doing 40 min step. In the second synthesis - oxidizer  $\text{KMnO}_4$  and where the temperature of synthesis was changed from  $90^\circ\text{C}$  to  $150^\circ\text{C}$ , by doing  $20^\circ\text{C}$  step. GO and GOKT products were examined by different methods. XPS spectra were used to identify and confirm oxygen-containing functional groups. Raman spectra were used to evaluate the structural changes of graphene sheet during synthesis of graphene oxide quantum dots. UV light absorption and luminescent analysis was exercised to investigate optical properties. GO and GOKT products were analyzed by DLS to determine the particle size distribution. SEM analysis was used to examine morphology of GOKT and GO

From the obtained results, it was determined that the lowest concentration of defects was found in GOKT, which are obtained using  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxidizer and  $\text{GO}_\text{CrO}_3$ . The XPS study showed that in all GOKTs the number of epoxy-functional groups is significantly reduced and the  $\pi$  conjugated bond system is restored. Based on the results obtained in the study of optical properties, it was found that the synthesis of GOKT and the use of  $\text{KMnO}_4$  oxidizer achieve the highest value of moderate fluorescence quenching.  $\text{KT\_GO\_CrO}_3\text{\_KMnO}_4\text{\_110}$  was also found to emit from blue to orange when excited at 300 nm to 500 nm light wave. Meanwhile, DLS study has shown that the smallest particles are obtained when  $\text{KMnO}_4$  is used as an oxidant.

## LITERATŪRA

1. Walter P., Welcomme E., Hallegot P., Zaluzec N.J., Deeb C., Castaing J., Veyssiere P., Breniaux R., Leveque J.L., Tsoucaris G. Early use of PbS nanotechnology for an ancient hair dyeing formula. *Nano Lett.* 2006;6:2215–2219.
2. Rocksby H.P. Color of selenium ruby glasses. *J. Soc. Glass Technol.* 1932;16:171.
3. Efros A.L., Efros A.L. Interband absorption of light in a semiconductor sphere. *Sov. Phys. Semicond.* 1982;16:772–775.
4. Chong, Y., Ma, Y., Shen, H., Tu, X., Zhou, X., Xu, J., Zhang, Z.. The in vitro and in vivo toxicity of graphene quantum dots. *Biomaterials*, (2014) 35(19), 5041–5048.
5. Li, L., Wu, G., Yang, G., Peng, J., Zhao, J., & Zhu, J.-J. Focusing on luminescent graphene quantum dots: current status and future perspectives. *Nanoscale*, (2013), 5(10), 4015.
6. Bak S, Kim DY, Lee H. Graphene quantum dots and their possible energy applications: a review. *Curr. Appl. Phys.* 2016, 16, 1192–1201.
7. Li XM, Rui MC, Song JZ. Carbon and graphene quantum dots for optoelectronic and energy devices: a review. *Adv. Funct. Mater.* 2015, 25, 4929–4947.
8. Zheng P, Wu NN. Fluorescence and sensing applications of graphene oxide and graphene quantum dots: a review. *Chem-Asian J.* 2017, 1002, 201700814.
9. Peng J, Gao W, Gupta BK. Graphene quantum dots derived from carbon fibers. *Nano Lett.* 2012, 12, 844–849.
10. Shen J, Zhu Y, Chen C. Facile preparation and upconversion luminescence of graphene quantum dots. *J. Chem. Commun.* 2011, 47, 2580–2582.
11. Nilewski, L., Mendoza, K., Jalilov, A. S., Berka, V., Wu, G., Sikkema, W. K. A., Tour, J. M. (2019). Highly Oxidized Graphene Quantum Dots from Coal as Efficient Antioxidants. *ACS Applied Materials & Interfaces*.
12. Zhu S, Zhang J, Tang S. Surface chemistry routes to modulate the photoluminescence of graphene quantum dots: from fluorescence mechanism to up-conversion bioimaging applications. *J. Adv. Funct. Mater.* 2012, 22, 4732–4740.
13. Lin L, Zhang S. Creating high yield water soluble luminescent graphene quantum dots via exfoliating and disintegrating carbon nanotubes and graphite flakes. *J. Chem. Commun.* 2012, 48, 10177–10179.
14. Zhu SJ, Song YB, Wang J. Photoluminescence mechanism in graphene quantum dots: quantum confinement effect and surface/edge state. *Nano Today* 2017, 13, 10–14.
15. Zhang M, Bai L, Shang W. Facile synthesis of water-soluble, highly fluorescent graphene quantum dots as a robust biological label for stem cells. *J. Mater. Chem.* 2012, 22, 7461–7467.
16. Choi SH. Unique properties of graphene quantum dots and their applications in photonic/electronic devices. *J. Phys. D Appl. Phys.* 2017, 50, 1.
17. Pan D, Zhang J, Li Z. Hydrothermal route for cutting graphene sheets into blue-luminescent graphene quantum dots. *Adv. Mater.* 2010, 22, 734–738.
18. Lu LQ, Zhu YC, Shi C. Large-scale synthesis of defect-selective graphene quantum dots by ultrasonic-assisted liquid-phase exfoliation. *Carbon* 2016, 109, 373–383.
19. Li Y, Hu Y, Zhao Y. An electrochemical avenue to green- luminescent graphene quantum dots as potential electron-acceptors for photovoltaics. *J. Adv. Mater.* 2011, 23, 776–780.
20. Zhou L, Geng JL, Liu B. Graphene quantum dots from polycyclic aromatic hydrocarbon for bioimaging and sensing of Fe<sup>3+</sup> and hydrogen peroxide. *Part. Part. Syst. Char.* 2013, 30, 1086–1092.



21. Shen, J., Zhu, Y., Yang, X., & Li, C. Graphene quantum dots: emergent nanolights for bioimaging, sensors, catalysis and photovoltaic devices. *Chemical Communications*, (2012), 48(31), 3686.
22. Zhou CF, Jiang W, Via BK. Facile synthesis of soluble graphene quantum dots and its improved property in detecting heavy metal ions. *Colloids Surface. B Biointerfaces* 2014, 118, 72–76.
23. Chua CK, Sofer Z, Šimek P, Jankovský O, Klímová K, Bakardjieva S. Synthesis of strongly fluorescent graphene quantum dots by cage-opening buckminsterfullerene. *ACS Nano* 2015, 9, 2548–2555.
24. Chen WL, Fu S, Wu CX, Guo TL. Optical properties of fluorescent zigzag graphene quantum dots derived from multi-walled carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.* 2014, 104, 063109.
25. Lu QJ, Wu CY, Liu D, Wang HY, Su W, Li HT. A facile and simple method for synthesis of graphene oxide quantum dots from black carbon. *Green Chem.* 2017, 19, 900–904.
26. Pan D, Guo L, Zhang J. Cutting  $sp^2$  clusters in graphene sheets into colloidal graphene quantum dots with strong green fluorescence. *J. Mater. Chem.* 2012, 22, 3314–3318.
27. Tian RB, Zhong ST, Wu J. Solvothermal method to prepare graphene quantum dots by hydrogen peroxide. *Opt. Mater.* 2016, 60, 204–208.
28. Chen, W., Lv, G., Hu, W., Li, D., Chen, S., & Dai, Z. Synthesis and applications of graphene quantum dots: a review. *Nanotechnology Reviews*, 7(2), (2018), 157–185.38
29. Li LL, Ji J, Fei R. A facile microwave avenue to electrochemiluminescent two-color graphene quantum dots. *Adv. Funct. Mater.* 2012, 22, 2971–2979.
30. Wen JW, Li MJ, Xiao JD. Novel oxidative cutting graphene oxide to graphene quantum dots for electrochemical sensing application. *Mater. Today Commun.* 2016, 8, 127–133
31. Qu, D., Sun, Z., Zheng, M., Li, J., Zhang, Y., Zhang, G., et al. Three colors emission from S,N co-doped graphene quantum dots for visible light H<sub>2</sub> production and bioimaging. *Adv. Opt. Mater.* (2015), 3, 360–367.
32. Fan, L., Zhu, M., Lee, X., Zhang, R., Wang, K., Wei, J., et al. Direct synthesis of graphene quantum dots by chemical vapor deposition. *Part. Syst. Charact.* (2013), 30, 764–769.
33. Younis, M. R., He, G., Lin, J., & Huang, P. Recent Advances on Graphene Quantum Dots for Bioimaging Applications. *Frontiers in Chemistry*, (2020), 8.
34. Zhang, Y., Rong, Q., Zhao, J., Zhang, J., Zhu, Z., & Liu, Q. Boron-doped graphene quantum dot/Ag–LaFeO<sub>3</sub> p–p heterojunctions for sensitive and selective benzene detection. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(26), 12647–12653.
35. Bian, S., Shen, C., Hua, H., Zhou, L., Zhu, H., Xi, F., Dong, X. One-pot synthesis of sulfur-doped graphene quantum dots as a novel fluorescent probe for highly selective and sensitive detection of lead(ii). *RSC Advances*, 2016, 6(74), 69977–69983.
36. Tian, P., Tang, L., Teng, K. S., & Lau, S. P. Graphene quantum dots from chemistry to applications. *Materials Today Chemistry*, 2018, 10, 221–258.
37. R. Li, Y. Liu, Z. Li, J. Shen, Y. Yang, X. Cui, G. Yang, Bottom-up fabrication of single-layered nitrogen-doped graphene quantum dots through intermolecular carbonization arrayed in a 2D plane, *Chem. Eur. J.* 1 (2016) 272e278
38. Liu, R., Wu, D., Feng, X., & Müllen, K. Bottom-Up Fabrication of Photoluminescent Graphene Quantum Dots with Uniform Morphology. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(39), 15221–15223.
39. Tang, L., Ji, R., Cao, X., Lin, J., Jiang, H., Li, X., Lau, S. P. Deep Ultraviolet Photoluminescence of Water-Soluble Self-Passivated Graphene Quantum Dots. *ACS Nano*, 2012, 6(6), 5102–5110.



40. Hu, C., Liu, Y., Yang, Y., Cui, J., Huang, Z., Wang, Y., Rong, J. One-step preparation of nitrogen-doped graphene quantum dots from oxidized debris of graphene oxide. *J. Mater. Chem. B*, 2013, 1(1), 39–42.
41. Shen, J., Zhu, Y., Yang, X., Zong, J., Zhang, J., & Li, C. One-pot hydrothermal synthesis of graphene quantum dots surface-passivated by polyethylene glycol and their photoelectric conversion under near-infrared light. *New J. Chem.*, 2012, 36(1), 97–101.
42. Krishnamoorthy, K., et al. "The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation." 2013, *Carbon* 53: 38–49.
43. Luo, Z., Lu, Y., Somers, L. A., & Johnson, A. T. C.. High Yield Preparation of Macroscopic Graphene Oxide Membranes. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(3), 898–899.
44. Kim, S., Hwang, S. W., Kim, M.-K., Shin, D. Y., Shin, D. H., Kim, C. O., Hong, B. H. Anomalous Behaviors of Visible Luminescence from Graphene Quantum Dots: Interplay between Size and Shape. *ACS Nano*, 2012, 6(9), 8203–8208.
45. Zhu, S., Zhang, J., Liu, X., Li, B., Wang, X., Tang, S., Yang, B. Graphene quantum dots with controllable surface oxidation, tunable fluorescence and up-conversion emission. *RSC Advances*, 2012, 2(7), 2717.
46. Wang D, Wang L, Dong X. Chemically tailoring graphene oxides into fluorescent nanosheets for Fe<sup>3+</sup> ion detection. *Carbon* 2012, 50, 2147–2154.
47. Fan L, Hu Y, Wang X. Fluorescence resonance energy transfer quenching at the surface of graphene quantum dots for ultrasensitive detection of TNT. *Talanta* 2012, 101, 192–197.
48. Shehabab M, Ebrahima S, Solimana M. Graphene quantum dots prepared from glucose as optical sensor for glucose. *J. Lumin.* 2017, 184, 110–116.
49. L.V. Mikhal'chenko, V.N. Leibzon, M.Y. Leonova, V.P. Gulyai, Effect of medium acidity on the efficiency of oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene to 2,4,6-trinitrobenzoic acid, *Russian Chemical Bulletin*, 65 (2016) 2216–2219.
50. W.S. Hummers, R.E. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide, *Journal of the American Chemical Society*, 80 (1958) 1339–1339.
51. Tian, R., Zhong, S., Wu, J., Jiang, W., & Wang, T. Facile hydrothermal method to prepare graphene quantum dots from graphene oxide with different photoluminescences. *RSC Advances*, 6(46), 40422–40426. (2016).
52. Algarra, M., González-Calabuig, A., Radotić, K., Mutavdzic, D., Ania, C. O., Lázaro-Martínez, J. M., del Valle, M. Enhanced electrochemical response of carbon quantum dot modified electrodes. *Talanta*, 2018, 178, 679–685.
53. Shirley, D. A. 1972. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold, *Phys. Rev. B* 5(12): 4709–4714.
54. Thema, F. T., Moloto, M. J., Dikio, E. D., Nyangiwe, N. N., Kotsedi, L., Maaza, M., & Khenfouch, M. Synthesis and Characterization of Graphene Thin Films by Chemical Reduction of Exfoliated and Intercalated Graphite Oxide. *Journal of Chemistry*, 2013, 1–6.
55. Rokmana, A. W., Asriani, A., Suhendar, H., Triyana, K., Kusumaatmaja, A., & Santoso, I. The Optical Properties of Thin Film Reduced Graphene Oxide/Poly (3,4 Ethylenedioxythiophene):Poly (Styrene Sulfonate)(PEDOT:PSS) Fabricated by Spin Coating. *Journal of Physics: Conference Series*, 2018, 1011, 012007.
56. Krishnamoorthy, K., et al. "The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation." 2013, *Carbon* 53: 38–49.