



**VILNIAUS UNIVERSITETAS
CHEMIJOS IR GEOMOKSLŲ FAKULTETAS
NEORGANINĖS CHEMIJOS KATEDRA**

Domantas Žitkauskas

Chemija

Magistro baigiamasis darbas

**ANGLIES NANOSTRUKTŪRŲ BEI JŲ DANGŲ SAVYBIŲ
TYRIMAS IR PANAUDOJIMO GALIMYBĖS PAVIRŠIAUS
SUSTIPRINTOJE RAMANO SPEKTROSKOPIJOJE**

Darbo vadovas (-ė)
prof. (HB) dr. Jurgis Barkauskas

(leidimas ginti, data, parašas)

Darbo įteikimo data _____
Registracijos Nr. _____

Vilnius 2021



**VILNIUS UNIVERSITY
FACULTY OF CHEMISTRY AND GEOSCIENCES
DEPARTMENT OF INORGANIC CHEMISTRY**

Domantas Žitkauskas

Chemistry
Master thesis

**PROPERTIES OF CARBON NANOSTRUCTURES AND
THEIR COATINGS AND APPLICATIONS FOR SURFACE
ENHANCED RAMAN SPECTROSCOPY**

Scientific adviser
prof. (HB) dr. Jurgis Barkauskas

(permission to defend, date, signature)

Date of submission _____

Registration No. _____

Vilnius 2021

TURINYS

ĮVADAS	4
SUTRUMPINIMAI	6
1. LITERATŪROS APŽVALGA	7
1.1 Grafeno nanostruktūros	7
1.2 Ramano spektroskopija	10
1.2.1 Paviršiaus sustiprintos Ramano sklaidos spektroskopija	10
1.2.2 Grafeno sustiprintos Ramano sklaidos (GERS) spektroskopija	11
1.2.3 Grafeno ir į grafeną panašių anglies struktūrų Ramano spektroskopija	12
2. EKSPERIMENTO METODIKA	15
2.1 Aparatūra	15
2.2 Reagentai ir tirpalai	15
2.3 Darbo metodika	15
2.3.1 Vienasienių anglies nanovamzdelių kompozitinių dangų paruošimas bei analizė	15
2.3.2 Grafito oksidų sintezė bei analizė	16
2.3.3 GO kompozitų suspensijų paruošimas	16
2.3.4 GO kompozitų suspensijų analizė	17
2.3.5 Aukso nanodalelių sintezė	18
2.3.6 GO kompozitinių dangų su AuNP paruošimas bei analizė	18
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	20
3.1 Skirtingais sintezės būdais gautų GO analizė	20
3.1.1 Rentgeno spindulių difrakcinė analizė	20
3.1.2 DLS analizė	20
3.1.3 FTIR analizė	21
3.1.4 Ramano sklaidos spektroskopinė analizė	22
3.2 Kietos būsenos GO kompozitų bei jų suspensijų analizė	23
3.2.1 UV-Vis absorbcinė spektroskopinė analizė	23
3.2.2 FTIR spektroskopinė analizė	25
3.2.3 Ramano sklaidos spektroskopinė analizė	27
3.3 GO-AuNP kompozitinių nanostruktūrų plėvelių Ramano spektroskopinė analizė	29
IŠVADOS	33
LITERATŪROS SĄRAŠAS	34
SANTRAUKA	37
SUMMARY	38

ĮVADAS

Grafenas – tai sp^2 hibridizacijos susijungusių anglies atomų monosluoksnis, išsidėstęs pagal tankiausią sanglaudą ir sudarantis dvimatę heksagoninės simetrijos plokštumą. Dėl savo struktūros grafenas pasižymi išskirtinėmis bei neįprastomis savybėmis: dideliu mechaniniu atsparumu, lankstumu, šiluminiu bei elektriniu laidumu, kvantiniu Hall efektu kambario temperatūroje, keičiama draustinės energijos juostos padėtimi bei dideliu optiniu skaidrumu [1]. Dėl minėtų savybių yra daug grafeno taikymo sričių: elektronika, superlaidininkų, jutiklių, kuro elementų bei superkondensatorių gamyba ir kt. Taip pat nuo pat grafeno atradimo vystosi ir įvairiai modifikuoto grafeno tyrimai. Vienas iš populiariausių grafeno modifikavimo būdų yra jo veikimas stipriais oksidatoriais. Taip gaunamas grafeno oksidas (GO), kurio paviršiuje yra išsidėsčiusios įvairios deguoninės funkcinės grupės (hidroksi-, epoksi- ir kitos). Šių grupių išsidėstymas grafeno paviršiuje lemia tam tikrus defektus, tačiau ir papildo junginių naujomis savybėmis, tokiomis kaip galimybė sudaryti kovalentinius ryšius su kitomis molekulėmis, hidrofiliškumas bei elektroninės struktūros pokyčiai [2][3]. Šios bei kitos grafeno bei GO savybės yra patrauklios daugelyje sričių, tarp jų ir naujų Ramano spektroskopijos substratų ruošime bei hibridinių struktūrų su tauriaisiais metalais inžinerijoje [4].

Šio darbo tikslas buvo sukurti GO bei organinių dažų nanokompozitus, hibridines GO nanostruktūras su aukso nanodalelėmis bei įvertinti GO kaip paviršiaus sustiprintos Ramano spektroskopijos (SERS) substratą tiriant organinių dažų molekules. Darbo uždaviniai:

- ištirti bei charakterizuoti skirtingais metodais susintetintą GO;
- paruošti GO bei GO kompozitų su organiniais dažais suspensijas bei suformuoti jų dangas ant polikarbonato (PC) membraninių filtrų;
- atlikti GO, GO nanokompozitų ir jų suspensijų UV-Vis absorbcijos matavimus, Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių (FTIR) bei Ramano spektroskopinius matavimus;
- paruošti GO bei aukso nanodalelių kompozitines dangas bei ištirti jų poveikį organinių dažų molekulių Ramano sklaidai.

PADĖKA

Dėkoju asist. dr. Justinai Gaidukevič už pagalbą dirbant laboratorijoje ir išvalgas atliekant praktinę darbo dalį.

Esu dėkingas prof. (HB) dr. Gediminui Niaurai ir jo darbo grupei už pagalbą atliekant Ramano spektroskopinę analizę bei suteiktas žinias apie Ramano spektroskopiją.

Dėkoju prof. dr. Artūrai Katelnikovui už atliktus absorbcinių spektrų matavimus.

Dėkoju Lietuvos mokslo tarybai už paramą atliekant šį darbą vasaros praktikos metu. Projektas finansuotas iš Europos socialinio fondo lėšų (projekto Nr. [09.3.3-LMT-K-712-15-0112]) pagal dotacijos sutartį su Lietuvos mokslo taryba (LMTLT).



Kuriame
Lietuvos ateitį
2014–2020 metų
Europos Sąjungos
fondų investicijų
veiksmų programa



Lietuvos
mokslo
taryba

Šio darbo rezultatai pristatyti tarptautinėje konferencijoje „Advanced Materials and Technologies 2019“.

SUTRUMPINIMAI

GO – grafeno oksidas

SWCNT (angl. single-walled carbon nanotubes) – vienasieniai anglies nanovamzdeliai

PC - polikarbonatas

CV – kristalo violetinis

CR – Kongo raudonasis

XRD (angl. X-ray diffraction) – Rentgeno spindulių difrakcija

DLS (angl. dynamic light scattering) – dinaminės šviesos sklaida

FTIR – Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija

AuNP (angl. Au nanoparticles) – aukso nanodalelės

SERS (angl. Surface enhanced Raman spectroscopy) – paviršiaus sustiprinta Ramano spektroskopija

RBM (angl. Radial Breathing Mode) – spindulinio kvėpavimo moda

HOPG (angl. highly oriented pyrolytic graphite) – orientuotas pirolizinis grafitas

SWNH (angl. single-walled carbon nanohorns) – vienasieniai anglies nanoragai

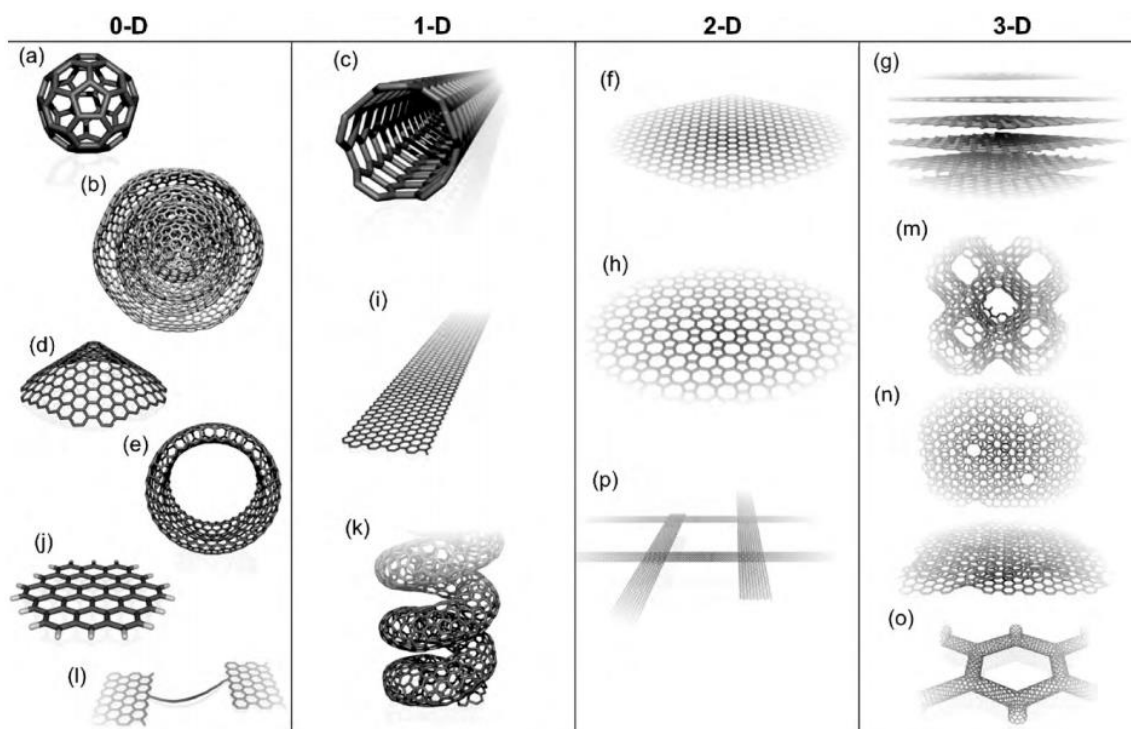
EM – elektromagnetinio stiprinimo mechanizmas

CM – cheminio stiprinimo mechanizmas

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1 Grafeno nanostruktūros

Grafeną teoretiškai mokslininkai nagrinėjo jau nuo 1947 m., tačiau praktiškai jis gautas tik 2004 m. Mokslininkai Andre Geim'as ir Konstantin Novoselov'as gavo vienasluoksnį grafeną „lipnios juostos“ metodu atskirdami grafito sluoksnius [5]. Nuo to laiko šie junginiai sulaukė didelio mokslininkų susidomėjimo ir iki dabar kuriamos naujos grafeno variacijos. Visas šias struktūras vienija anglies sp^2 hibridizacijos išlaikymas atliekant įvairias geometrines operacijas. Kadangi kai kuriose iš šių struktūrų yra defektų ar paviršiaus modifikacijų, jų bendra hibridizacija gali būti vadinama pseudo- sp^2 . Tuo pabrėžiama, kad kai kuriems anglies atomams sudarant keturis kovalentinius ryšius gardelėje gali būti ir sp^3 hibridizacijos atomų. 1.1 pav. matoma kai kurių žinomų anglies nanostruktūrų klasifikacija pagal tai, kokiose dimensijose jos gali būti apibrėžtos (0D, 1D, 2D, 3D). Grafeno nanostruktūrų dariniai gali būti gana paprasti, kaip nanovamzdeliai (c) ar nanojuostos (i), bei sudėtingi, kaip 3D nanovamzdelių tinklai bei porėtos tvarkingos struktūros nanoputos, kai grafeno lakštui taikoma daug įvairių geometrinių operacijų [6].

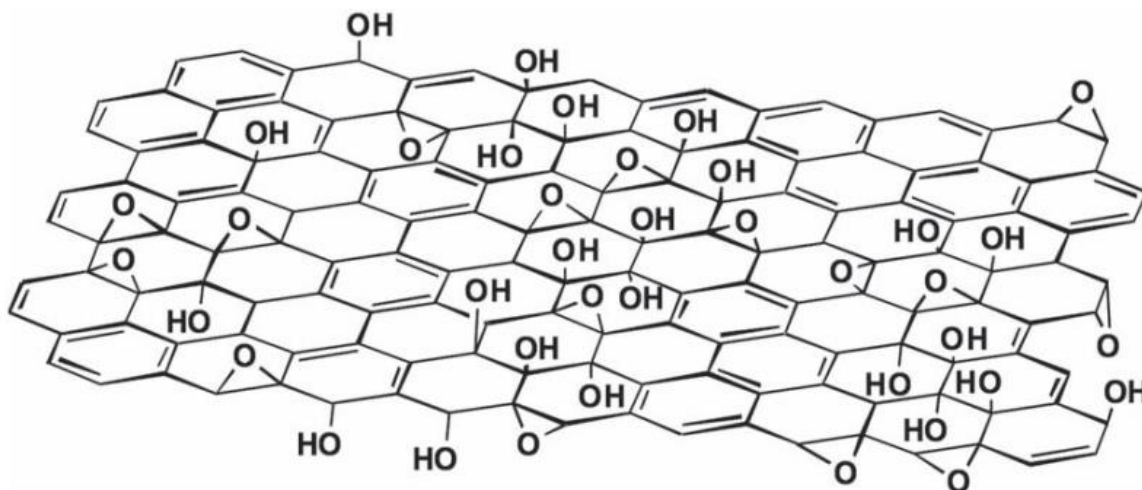


1.1 pav. sp^2 hibridizacijos anglies nanostruktūrų molekuliniai modeliai; (a) – fulerenai, (b) – grafitiniai „svogūnai“, (c) – anglies nanovamzdeliai, (d) – nanožiedai, (e) – nanotoroidai, (f) – grafenas, (g) – grafitas, (h) – Haecel'ito paviršius, (i) grafeno nanojuostos, (j) – grafeno sankaupos, (k) – nanospiralės, (l) – trumpos anglies grandinės, (m) – 3D Schwarz'ito kristalai, (n) – anglies „putos“, (o) – 3D nanovamzdelių tinklai ir (p) – nanojuostų 2D tinklai.

Vienas paprasčiausių būdų suteikti įvairiems grafeno dariniams naujų savybių yra jų modifikavimas įvairiais heteroatomais bei funkcinėmis grupėmis. Šiuo atveju geometrinai pakitimai dažniausiai yra minimalūs, tačiau grafeno lakštams suteikiamos naujos savybės, tokios kaip pasikeitusi elektroninė struktūra, giminingumas kitoms molekulėms bei naujos cheminės savybės.

Populiariausias metodas modifikuoti grafenui yra jo oksidacija, kai gaunamas grafeno oksidas (GO), kuris iš modifikuoto grafeno darinių yra vienas iš labiausiai taikomų ir tiriamų.

GO sintezė įprastai atliekama vienu iš trijų populiariausių metodų – Hummers'o, Brodie arba Staudenmaier'io - ar jų kombinacijomis bei variacijomis. Brodie bei Staudenmaier'io metoduose grafito oksidavimui naudojami kalio chloratas (KClO_3) ir azoto rūgštis (HNO_3). Labiausiai paplitusiame Hummers'o metode grafitas veikiamas kalio permanganatu (KMnO_4) bei sieros rūgštimi (H_2SO_4) [7]. 1.2 pav. pavaizduota viena iš pripažintų GO struktūros schemų, pagrįsta kietos būsenos branduolių magnetinio rezonanso eksperimentais naudojant ^{13}C atomais žymėtą GO [8].



1.2 pav. Grafeno oksido struktūros modelis

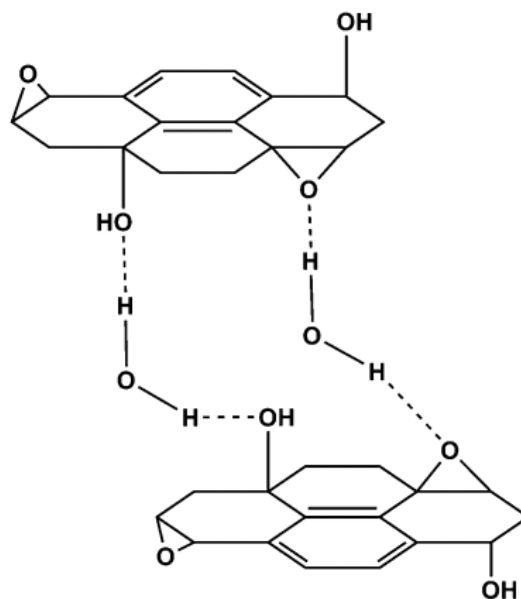
Galima išskirti keletą pagrindinių grafeno ir grafito oksido struktūrinių skirtumų. Pirma - tai įvairių deguoninių funkcinių grupių buvimas GO paviršiuje. Gardelės kraštuose įprastai galima aptikti karboksi-, lakto-, bei esterio grupių, o plokštuminėje dalyje dažniausiai randamos hidroksi- bei šiek tiek rečiau išsidėčiusios epoksigrupės. Viena deguoninių funkcinių grupių buvimo pasekmė yra padidėjęs giminingumas vandeniui, kas lemia, kad dėl susidarančių vandenilinių ryšių tarp vandens molekulių bei GO paviršiaus, tirpale esančios GO plokštumos „sulimpa“ viena su kita (žr. 1.3 pav.) [9]. Molekuliniame lygmenyje mechaniškai paveikiant (pavyzdžiui ultragarsu) šiuos GO sluoksnius galima atskirti – gaunami monoslouksniai, kurie po tam tikro laiko vėl agreguoja.

Dėl deguoninių funkcinių grupių taip pat padidėja paviršiaus aktyvumas bei adsorbcinės savybės – teigiamai įkrautos molekulės stipriai adsorbuosis ant paviršiaus dėl elektrostatinės sąveikos. Tai suteikia daug galimybių GO paviršiaus inžinerijai bei pritaikymui. GO hibridinės struktūros bei kompozitai yra besivystanti ir jau daug pritaikymų turinti sritis: metalų/GO kompozitai naudojami superlaidininkuose, kuro elementuose, katalizatoriuose [10,11]; metalų nanodalelių/GO kompozitai naudojami jutikliams bei pagalbinėms struktūroms Ramano spektroskopinei analizei. Pastarasis pritaikymo būdas yra gana naujas ir mažai išnagrinėtas, tačiau iš literatūros galima teigti, kad griežtai reguliuojamomis sąlygomis GO struktūros rodo bent du kartus didesnę Ramano sklaidos stiprinimą nei grafenas [4].

Įvairios deguoninės grupės paviršiuje taip pat pakeičia ir šilumines savybes. Dėl chemiškai aktyvesnio paviršiaus GO yra mažiau termiškai stabilus. Keliant temperatūrą, nuo GO paviršiaus atsiskiria reaktingi deguonies atomai, kurie toliau reaguoja su paviršiuje esančiais anglies atomais sudarant CO , CO_2 bei daug sunkiai charakterizuojamų grafitinių struktūrų [12]. Taigi, tiriant, bei naudojant GO kaip substratą, reikia labiau kontroliuoti temperatūrą bei, kai kuriais atvejais, ir į grafeną nukreiptos spinduliuotės energiją, kadangi galimi negrįžtami paviršiaus pokyčiai – degimas

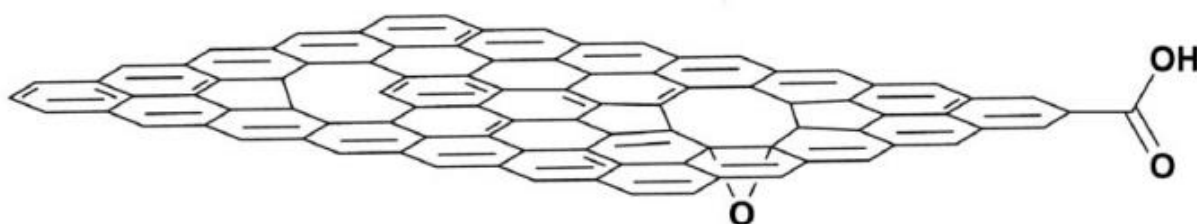
ar didelės energijos molekuliniai viršmai. Tai ypač aktualu, kai GO platformos naudojamos tirti kitoms analitėms, kadangi gali atsirasti signalo iškraipymai, vykti nenumatytos reakcijos ar nukentėti platformos ilgaamžiškumas.

Svarbus grafeno oksidacijos sukeltas struktūrinis pokytis – tvarkingos grafeno struktūros suardymas. Tai daro įtaką mechaninėms junginio savybėms. Ištirtas GO atsparumas gniuždymui ar tempimui (Jungo modulis) yra gerokai mažesnis nei grafeno: 380-470 GPa esant tvarkingos struktūros bei 290-430 GPa esant amorfiniam GO, palyginus su grafeno $2,4 \pm 0,4$ TPa bei $2,0 \pm 0,5$ TPa vienasluoksniui bei dviusluoksniui grafenui atitinkamai [13,14]. Taip pat gardelės defektai lemia kitokias bendros gardelės elektronų sistemos savybes, tokias kaip žymiai sumažėjęs elektrinis laidumas [15].



1.3 pav. Vandenilinių ryšių susidarymas tarp GO plokštumų

Ne visi pakitimai oksiduojant grafeną yra naudingi. Minėtas sumažėjęs elektrinis laidumas, šiluminis stabilumas, mechaninis atsparumas ir kt. apriboja GO pritaikymo galimybes. Šioms savybėms pakeisti GO gali būti redukuojamas – tuomet gauta struktūra labiau primena grafeną (žr. 1.4 pav.) [16]. Dalis defektų, atsiradusių oksiduojant lieka, tačiau žymiai padidėja elektrinis laidumas, terminis stabilumas, o keleta likusių deguoninių funkcinių grupių turi mažą efektą visam paviršiui. Vis dėlto, kadangi prarandamas paviršiaus aktyvumas ir stiprios adsorbcinės savybės, kompozitams, kuriems nėra svarbus elektrinis laidumas, palankiau naudoti GO. Pavyzdžiui tiems, kurie naudojami kaip jutikliai, nešikliai ar katalizatoriai. Žinoma, svarbu atsižvelgti ir į chemines GO savybes.



1.4 pav. Pilnai redukuotas GO

1.2 Ramano spektroskopija

Ramano spektroskopija – tai spektroskopinis analizės metodas, kurio pagalba galima identifikuoti tam tikrų molekulių tempimo, rotacinius ir kt. judesius tarp molekulę sudarančių atomų. Šie molekuliniai virpesiai Ramano spektroskopijoje dar vadinami vibracinėmis modomis. Ramano spektroskopija yra parempta neelastine šviesos sklaida, dar vadinama Ramano sklaida. Įprastai ši sklaida yra sukeliama monochromatine šviesa (dažniausiai lazeriu), kurios bangos ilgis svyruoja tarp artimosios infraraudonųjų spindulių bei artimosios ultravioletinių spindulių srities. Ši šviesa sąveikauja su molekulinėmis vibracijomis, fononais (kolektyviniais medžiagos sužadimais makrolygyje) ar kitais sužadimais. Dėl šios sąveikos išsklaidyti fotonai turi kitokią energiją palyginus su lazerio išspinduliuotais fotonais. Iš užfiksuotų vibracinių modų galima spręsti apie analizuojamo junginio struktūrą bei molekulės formą, vienareikšmiškai identifikuoti junginius pagal charakteringus spektro regionus (junginio „pirštų antspaudų“ sritis) bei nustatyti norimo junginio kiekį mėginyje. Mėginių paruošimas Ramano spektroskopijoje yra labai lankstus – galima tirti kietas medžiagas, tirpalus, garus, didelius medžiagos kiekius, paviršinius mėginio sluoksnius ar netgi pavienes molekules. Yra daug Ramano analizės metodų, iš kurių kai kurie išsprendžia ypač retas bei sudėtingas analizės problemas. Vis dėlto, Ramano spektroskopija yra mažiau taikoma, jeigu tam tikram junginiui tirti ar atpažinti galima naudoti infraraudonųjų spindulių spektroskopija. Pagrindinės Ramano spektroskopijos problemos yra mėginio degradacija dėl intensyvios lazerio spinduliuotės bei fluorescencija, kuri yra žymiai intensyvesnė ir kartais užgožia Ramano sklaidą [17].

1.2.1 Paviršiaus sustiprintos Ramano sklaidos spektroskopija

Ramano sklaida yra mažo intensyvumo (tik vienas iš 10^8 fotonų gali būti spontaniškai išsklaidytas šiuo būdu), todėl jai sustiprinti pasitelkiamos tam tikros sąveikos su konkrečiomis struktūromis ar junginiais. Paviršiaus sustiprinta Ramano spektroskopija (SERS) yra vienas iš pagrindinių metodų, pasitelkiančių Ramano sklaidos stiprinimą. Šis metodas gali pasiekti signalo stiprinimo faktorių iki 10^{10} , kas leidžia aptikti ir atskiras molekules [18]. Kita labai naudinga šio metodo savybė yra galimybė tirti medžiagas mišinyje, selektyviai sustiprinant tik pageidaujamos analitės signalo intensyvumą.

Pirmasis SERS atvejis buvo aptiktas Fleischman'o, Hendra ir McQuillan'o 1974 metais [19]. Jų tyrimo metu ant sušiuškštinto sidabro elektrodo buvo nusodintas piridinas. Matuojant jo Ramano sklaidą, jos intensyvumas buvo 10^6 kartų didesnis nei tikėtasi. Iš pradžių manyta, jog intensyvumo padidėjimas yra vien dėl didesnės lokalių piridino koncentracijos (dėl didesnio elektrochemiškai sušiuškštinto elektrodo paviršiaus ploto). Tačiau į skaičiavimus įtraukus tik padidėjusį elektrodo paviršiaus plotą, intensyvumas galėtų pakilti ne daugiau nei 10 kartų. Vėlesni mokslininkai šį intensyvumo padidėjimą Ramano spektroskopijoje apibrėžė kaip naują efektą, susidarantį vykstant tam tikriems vyksmams kai kurių medžiagų paviršiuje [20]. Taigi, vienas pagrindinių reikalavimų SERS efektui yra analitės adsorbcija ant paviršiaus, kuris yra sušiuškštintas. Be šios sąlygos, taip pat yra svarbios ir paviršiaus cheminės savybės: matavimų metu, bei tarp daug skirtingų matavimų, paviršius turi būti chemiškai stabilus ir nekintantis, taip pat turi nekisti ir analitės adsorbcijos laipsnis bei stiprumas. SERS efektui sukelti galima naudoti įvairių paviršiaus plazmonus turinčių metalų dangas, pavyzdžiui vario ar geležies, tačiau šie metalai gana lengvai oksiduoja įprastomis sąlygomis. Susidarę oksidai yra tarsi barjeras tarp analitės ir metalo, todėl stiprinimas žymiai susilpnėja ar visiškai nevyksta, o kartu mažėja ir metalo paviršiaus šiuškštumas. Prieš atliekant analizę būtina žinoti paviršiaus savybes tam tikroje terpėje, analitės bei paviršiaus tarpusavio sąveikos (adsorbcijos)

mechanizmą bei būti įsitikinus dėl jų inertiškumo vienas kito atžvilgiu. Šiam metodui dėl jų inertiškumo bei optinių savybių įprastai naudoti aukso bei sidabro paviršiai (substratai). Dėl gerų absorbcinių bei specifinių optinių savybių, 2010 metais šiems substratams panaudotas ir grafenas [21].

Kadangi SERS efektas buvo atrastas eksperimentiškai, o ne išvestas teoriškai, jo mechanizmas iki šiol yra plačiai nagrinėjamas. Mokslinėje bendruomenėje yra bendras sutarimas dėl kai kurių esminių veikimo principų. Sutariama dėl dviejų skirtingų teorinių stiprinimo mechanizmų, pagrįstų eksperimentiškai: elektromagnetinio stiprinimo (EM) bei krūvio perdavos (cheminio) stiprinimo (CM).

Viena pirmųjų cheminio stiprinimo teorijų teigė, jog dalis lazerio spinduliuotės yra absorbuojama metalo, ant jo paviršiaus sužadinant elektronus bei sudarant lokalizuotus teigiamus krūvius (skylės). Paviršinis stiprinimas tada sukliamas iš elektrono–skylės poros energiją perduodant į adsorbuotą analitės molekulę, kuri taip gautą spinduliuotę išsklaido intensyviau nei įprastai sužadinus. Pagal vėliau atliktus tyrimus ši teorija buvo papildyta: nustatyta, kad būtina sąlyga chemiam stiprinimui vykti yra chemisorbcija. Tai reiškia, kad analitės molekulės turi sudaryti cheminį ryšį su substratu. Pagal šią teoriją susidaro naujas kompleksinis junginys, kuris turi žymiai didesnę poliarizuojamumą. Kuo didesnis tiriamo junginio poliarizuojamumas, tuo intensyvesnė jo Ramano sklaida. Cheminis stiprinimas priklauso nuo analitės prigimties ir gali varijuoti, o palankiausiomis sąlygomis siekia 100 kartų [22].

Didžiausią indėlį paviršiaus sustiprintai Ramano sklaidai turi elektromagnetiniu stiprinimu pagrįstas mechanizmas. Šis mechanizmas yra pagrįstas analitės sąveika su kolektyvinėmis paviršiuje esančių elektronų osciliacijomis, dar vadinamomis paviršiaus plazmonais. Paviršiaus plazmonai ant substrato paviršiaus atsiranda, kai sužadinančio lazerio spinduliuotė sąveikauja su laisvai judančių elektronų debesėliu metalo paviršiuje. Ant lygaus metalo paviršiaus šios osciliacijos vyksta išilgai paviršiaus plokštumos, todėl šviesa nėra išsklaidoma. Ant sušiurkštinto paviršiaus plazmonai osciliuoja nuo giliau esančių „slėnių“ link aukščiau esančių viršūnių, statmenai paviršiaus plokštumai. Taigi, prie šių viršūnių esančios analitės molekulės yra stipriai poliarizuojamos jas apgaubusių osciliuojančių elektronų debesėlių. Kadangi įprastai šios viršūnės yra skirtingų formų bei dydžių, jose susidarantys plazmonai osciliuoja skirtingais dažniais. Dėl to Ramano sklaidos stiprinimas vyksta tik tam tikrame dažnių diapazone. Plazmonų svyravimo lauko stiprumas taip pat priklauso ir nuo atstumo tarp analitės ir substrato: esant per mažam atstumui svyruojantys plazmonai gali tuneliuoti – laukas susivienodina ir poliarizuojamumas mažėja; didėjant atstumui lauko stiprumas taip pat sumažėja. Norint gauti didžiausią stiprinimą, reikia tirti tam tikrą paviršiaus regioną, kuriame plazmonai svyruoja panašiu dažniu, o analitės molekulės yra apie 1 nm atstumu nuo metalo paviršiaus viršūnių [23].

1.2.2 Grafeno sustiprintos Ramano sklaidos (GERS) spektroskopija

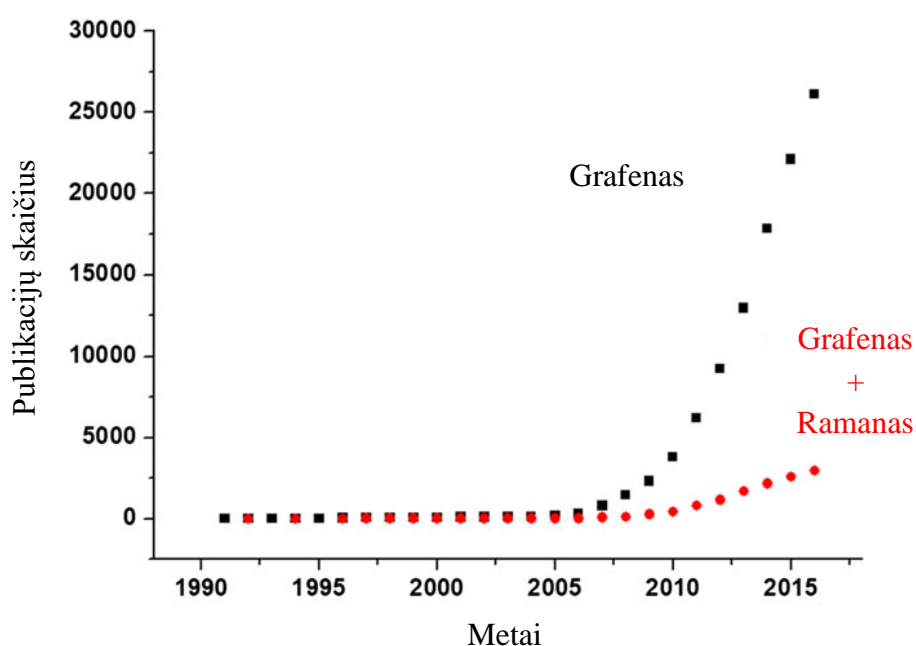
Grafenas, kaip SERS platforma, pirmą kartą paminėtas 2010 m. publikuotame moksliniame straipsnyje [21]. Grafenas iš pirmo žvilgsnio neatitinka paviršiaus sustiprintos Ramano sklaidos substrato reikalavimų. Jo paviršius yra lygus, o ne šiurkštus, kaip klasikinėje SERS spektroskopijoje. Taip pat, grafeno regimosios šviesos optinis pralaidumas yra didesnis nei 95% [24], todėl krentanti šviesa rečiau sukelia paviršiaus plazmonus. Grafeno paviršiniai plazmonai yra žymiai didesnio dažnio nei įprastų SERS substratų kaip auksas ar sidabras. Dėl šių priežasčių, grafenas teoriškai negali stiprinti Ramano sklaidos pagal elektromagnetinį mechanizmą. Tačiau, dėl kai kurių savybių, grafenas atitinka reikalavimus chemiam stiprinimui. Jo lygus paviršius yra palankus absorbuoti

analitės molekulėms bei gali sumažinti fluorescuojančių dažų analičių fotoluminescenciją, taip eliminuodamas fluorescencijos foną, spektruose dažnai uždengiantį Ramano juostas [25]. Ramano sklaidos stiprinimo efektas grafene dažniausiai priskiriamas krūvio pernašai tarp grafeno paviršiaus bei tiriamos molekulės bei kitų tarpmolekulinių efektų, tokių kaip π - π sąveika.

Kadangi cheminis stiprinimas, palyginus su elektromagnetiniu stiprinimu, yra keleta eilių silpnesnis, tik iš grafeno sudaryti SERS substratai dažniausiai naudojami CM mechanizmo tyrimui, o ne aukšto jautrumo jutikliams. Pastaruoju metu, grafenas dažniau yra naudojamas kartu su tauriųjų metalų nanodalelėmis (aukso bei sidabro). Taip gaunamos grafeno-nanodalelių hibridinės struktūros, arba kompozitai, kuriuose sinergistiškai veikia tiek EM, tiek CM mechanizmas. Tokiose struktūrose grafenas ne tik stiprina Ramano sklaidą. Jo paviršius apsaugo nanodaleles nuo korozijos ir oksidacijos bei leidžia nanodaleles nusodinti tolygiai, taip pagerinant SERS signalo stabilumą visame paviršiuje [26]. SERS substratų inžinerijai taip pat gali būti naudojamas ir grafito oksidas. Didelė GO paviršiaus energija, neigiamas krūvis ir deguoninės funkcinės grupės pagerina teigiamai įkrautų metalo nanodalelių bei analitės molekulių prisitvirtinimą prie paviršiaus.

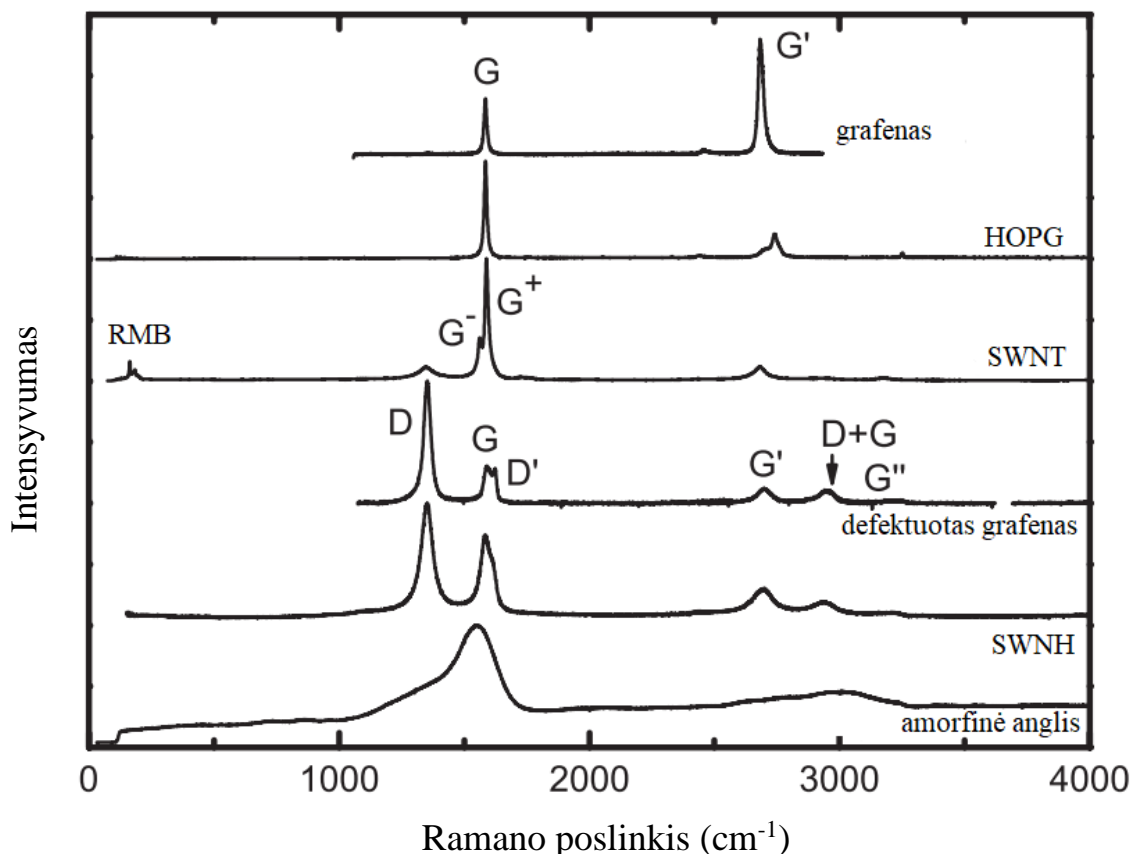
1.2.3 Grafeno ir į grafeną panašių anglies struktūrų Ramano spektroskopija

Grafenas ir į jį panašios struktūros nuo pat jų atradimo buvo tiriamos bei taikomos įvairiose mokslo srityse. Prie šios medžiagų klasės tyrimo bei taikymo pažangos prisidėjo ir Ramano spektroskopija. 1.5 pav. parodytas mokslinių straipsnių, susijusių su grafenu ir Ramano spektroskopija, skaičiaus augimas nuo grafeno atradimo 2004 metais iki 2017 metų [27]. Ramano spektroskopijos populiarumą tirti šiems junginiams galima paaikškinti šio metodo naudojimo paprastumu bei prigimtinėmis sp^2 hibridizacijos anglinių struktūrų savybėmis. Ramano spektroskopinei analizei naudingos grafeno junginių savybės yra aukšto dažnio fononai (fononas – kristale dėl atomų svyravimų sklindanti akustinė banga), stipri paviršinė elektrono-fonono poros sąveika, optinis rezonansas ir kt.



1.5 pav. Mokslinių straipsnių skaičius, kuriuose yra raktažodžiai „graphene“ (grafenas) bei „graphene“ + „Raman“.

Grafeno, ir kitų anglies junginių, turinčių sp^2 hibridizaciją, Ramano spektrai suteikia labai daug informacijos apie junginio struktūrą bei savybes. Šiuose spektruose galima rasti tiek pirmos eilės (kai išspinduliuojamas arba absorbuojamas tik vienas fononas), tiek aukštesnių eilių (kai optiniuose procesuose dalyvauja bent du fononai) bei struktūrinių defektų Ramano juostas. Toliau pateikiamos intensyviausių Ramano sklaidos spektrų juostų (spindulinio kvėpavimo modos (RBM), G, D bei G' juostų) charakteristikos (žr. 1.6 pav. [28]) [29][30,31].



1.6 pav. sp^2 hibridizacijos anglies junginių Ramano spektrai. Nuo viršaus žemyn: kristalinis vienasluoksnis grafenas, orientuotas pirolizinis grafitas (HOPG), vienasieniai nanovamzdeliai (SWNT), defektuotas grafenas, vienasieniai anglies nanoragai (SWNH) ir amorfinė anglis. Pagrindinės grafeno junginių vibracijos (RBM, D, D' , G, G' , G'') pažymėtos tik kai kuriuose spektruose, tačiau taikomos visiems.

Ramano spektre esanti G juosta yra pagrindinis sp^2 hibridizacijos anglies sistemos buvimo indikatorius. Jos viršūnė, arba kelios viršūnės, yra aptinkama esant $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ bangos skaičiui. Ši juosta Ramano spektre matoma dėl plokštuminio optinio bei išilginio optinio fononų, kuriuos sukelia C-C ryšio tempimo vibracija. Dėl mažos anglies atomų masės bei stiprių kovalentinių ryšių G juosta yra aukšto Ramano dažnio. Dėl to, ši spektrinė juosta yra jautri net ir mažiems pokyčiams aplinkos sąlygose ar junginio struktūroje. Grafeno sluoksnių skaičius, įtempimas, išlinkimas, vamzdelio diametras bei chiraliskumas (tiriant vienasluoksnius anglies nanovamzdelius (SWCNT)), dopinimas, temperatūra, Ramano lazerio poliariskumas – visos šios charakteristikos keičia G juostos intensyvumą, poslinkį ar viršūnės morfologiją. Pavyzdžiui, pakėlus mėginio temperatūrą, G juosta pasislenka į mažesnę dažnį. Didėjant grafeninės struktūros amorfiškumui, G juosta pasislenka į didesnę dažnį [29]. Vienasluoksniuose anglies nanovamzdeliuose ši juosta yra platesnė bei mažesnio intensyvumo.

G' juosta, kaip viena ar kelios viršūnės, yra aptinkama visų sp^2 hibridizacijos anglies junginių spektruose, 2500 – 2800 cm^{-1} bangos skaičiaus regione. Kai kur literatūroje ji taip pat vadinama 2D juosta, kadangi vien pagal ją galima nustatyti dviejų dimensijų sistemos buvimą. Jos pavadinimas pabrėžia, kad tai yra leistinė Ramano moda, būdinga sp^2 hibridizacijos anglies junginiams. Kadangi šios juostos vaizduojamas sužadimas nėra draustinis, tai yra stipriausias grafeno junginių spektruose matomas virštonis. Ši juosta yra matoma dėl antros eilės vibracijos (obertono, arba virštonio), kai dvigubo rezonanso metu yra aktyvuojami du fononai. Būtent dėl dvigubo rezonanso G' juosta tiesiogiai koreliuoja su sužadinančio lazerio energija - bangos skaičius gali pasislinkti per šimtą ir daugiau atvirkštinių centimetrų tik dėl sužadimui naudojamo lazerio parametų. Šios vibracinės modos savybės leidžia lengvai identifikuoti sp^2 hibridizacijos anglinių sistemų ypatumus. Pavyzdžiui, grafeno sluoksnių skaičiui keičiantis nuo vieno iki trijų G' juostoje galima išskirti vis daugiau viršūnių (esant vienam sluoksniui – 1, dviems – 4, trimis – 6), o SWCNT G' juostos viršūnių skaičius bei dažnis priklauso nuo vamzdelių susukimo parametų n ir m .

Dėl defektų atsirandantys gardelės pokyčiai sp^2 anglies struktūrose yra svarbūs, kadangi dėl naujų simetrijos elementų atsiradimo pasikeičia kai kurios optinės savybės, kaip krūvio transportavimas medžiagos gardelėje. Ramano spektroskopija yra jautri gardelės simetrijai, todėl šie pokyčiai yra gerai matomi spektruose kaip pakankamai intensyvios vibracinės juostos. Pagrindinis grafeno ir panašių anglies junginių defektyvumo laipsnio ir pobūdžio rodiklis Ramano spektruose yra D juosta. Jos bangos skaičius svyruoja tarp 1250 ir 1400 cm^{-1} . Šios juostos intensyvumas stipriai koreliuoja su defektų skaičiumi, tačiau dažniausiai naudojamas santykis su G juostos intensyvumu (I_D/I_G), kadangi absoliutaus intensyvumo naudojimas Ramano spektroskopijoje yra ne toks patikimas. Defektų skaičių taip pat parodo ir D juostos plotis (arba plotis esant pusė intensyvumo). Juostos plotis gali kisti nuo 7 cm^{-1} (aptikta izoliuotuose anglies nanovamzdeliuose) iki ~ 100 cm^{-1} (labai defektuotose anglinėse struktūrose) [32].

Spindulinio kvėpavimo moda (RBM) yra vibracija, kuri matoma tik esant anglies nanovamzdeliams. Jos viršūnės (arba viršūnės multiplėto) bangos skaičius svyruoja tarp 50 ir 760 cm^{-1} . Jos dažnis priklauso nuo nanovamzdelio diametro, chiralinio laipsnio bei sąveikos tarp keleto nanovamzdelių [33]. Didžiausią įtaką dažniui turi nanovamzdelio diametras. Šios modos intensyvumas Ramano spektre priklauso nuo nanovamzdelio susukimo parametų n ir m [34]. Ši vibracija retai naudojama nustatyti temperatūros, dopinimo, tempimo ir panašioms aplinkos efektams, kadangi jie turinedaug įtakos mažo dažnio modoms. Dažniausiai ši juosta naudojama tirti atskirų nanovamzdelių savybėms bei parametrų, kadangi kiekviena RBM juosta galima priskirti konkrečiam nanovamzdeliui.

2. EKSPERIMENTO METODIKA

2.1 Aparatūra

1. Mikropipetės – Eppendorf research, JAV
2. Elektroninės svarstyklės ABJ 120-4M, KERN & Sohn GmbH, Vokietija;
3. Elektrinė kaitinimo plytelė SENCOR, Danija;
4. Elektrinė kratyklė KS 130 basic, IKA, Vokietija;
5. Ultragarsinis disintegratorius VCX 130PB, SONYCS Vibra Cell, JAV;
6. Ramano spektrometras su mikroskopu Renishaw in Via, Anglija;
7. Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektrometras PerkinElmer, JAV
8. Rentgenodifraktometras Miniflex II, Rigaku, Japonija;
9. Laboratorinė kratyklė, IK AKS 130 basic, Vokietija
10. Džiovinimo krosnis SNOL 58/350, AB Utenos elektrotechnika, Lietuva
11. DLS įranga, Malvern, Jungtinė Karalystė
12. Polikarbinatiniai membraniniai filtrai, porų dydis 0,4 μm, skersmuo 45 mm, MicroCler, Carl Roth GmbH, Vokietija;

2.2 Reagentai ir tirpalai

1. Kongo raudonasis; 3,3'-bis natrio druska ($\text{Na}_2\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_6\text{S}_2$) Aurat, Rusija;
2. Kristalo violetinis ($\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{ClN}_3$) Aurat, Rusija;
3. Klįjai „Moment“, Henkel, Airija;
4. Vienasieniai anglies nanovamzdeliai, \varnothing 2 nm; nefunkcionalizuoti, Cheap Nanotubes Inc., VA, JAV;
5. Metanolis.

2.3 Darbo metodika

2.3.1 Vienasienių anglies nanovamzdelių kompozitinių dangų paruošimas bei analizė

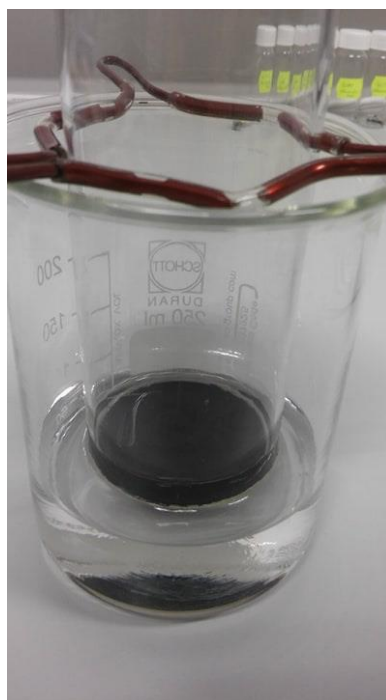
Anglies nanovamzdelių kompozitinės dangos buvo paruoštos SWCNT suspensijos filtravimo per PC filtrus metodu, po to ant paruoštų dangų paviršiaus nusodinant pasirinktų dažų molekules.

Suspensijai paruošti pasverta 0,05 g SWCNT miltelių, sumaišyta su 10 mL H_2O ir 24 h palikta brinkti bei maišytis elektrinėje kratyklėje (240 aps./min). Po 24 h į mišinį įdėta 0,1 g polivinilpolidono (suspensijos stabilizatoriaus), bei toliau krantant sonifikuota 3 h (13% ampl.). 10 mL suspensijos turinys praskiestas iki 100 mL, vėl kratant sonifikuota 4 h (15% ampl.). Paimta 10 mL pradinės suspensijos ir vandeniui atskiesta iki 100 mL, sonifikuota 3 h (15% ampl.). Po sonifikavimo palikta nusistovėti 30 min bei nufiltruota per vatą, siekiant pašalinti po sonifikavimo likusius didesnius SWCNT konglomeratus. SWCNT koncentracija paruoštoje suspensijoje siekia $5,0 \times 10^{-2}$ mg/mL.

SWCNT dangos paruoštos naudojant 2.1 pav. pavaizduotą įrengimą: ant kvarcinio cilindro priklijuotas 45 mm skersmens PC membraninis filtras su 0,4 μm dydžio poromis. Taip paruoštas cilindras atsargiai (vengiant oro burbuliukų susidarymo) įstatomas į 250 mL stiklinę, kurioje yra ~120

mL H₂O; į cilindrą įpilama 25 mL 5×10^{-2} mg/mL SWCNT suspensijos; stiklinėje esantis vanduo lėtai nusiurbiamas, suvienodinant skysčio lygį cilindre bei stiklinėje. Po 30 min vanduo stiklinėje toliau nusiurbinėjamas, palaikant skysčio lygių skirtumus ~4 mm. Kai skysčio cilindre lieka ~2 mL, cilindras perkeliamas ant sudrėkinto filtrinio popieriaus bei paliekamas išdžiūti. Paruošta danga nupjaunama nuo cilindro ir laikoma plastikiniame aplanke.

Ruošiant kompozitines dangas, paruoštos SWCNT dangos toliau mirkytos skirtingos koncentracijos (1×10^{-7} , 1×10^{-8} , 1×10^{-9} mol/L) Kristalo violetinio dažo tirpaluose, siekiant prikabinti CV molekules prie SWCNT paviršiaus. Plėvelė nuplaunama dist. H₂O bei metanoliu, 1 h mirkoma CV tirpale, po to po 1 min laikoma skirtingose stiklinėse su H₂O, kad būtų nuplautos prie paviršiaus neprisikabinusios dažo molekulės bei vėl plaunamos metanoliu. Toliau danga išdžiovinama bei atliekami jos Ramano sklaidos spektroskopiniai matavimai.



2.1 pav. SWCNT bei GO dangų gaminimo įrenginys.

2.3.2 Grafito oksidų sintezė bei analizė

Eksperimentams naudotas 3 skirtingais būdais laboratorijoje susintetintas GO:

- Hummers'o metodu [35];
- Modifikuotu Hummer'so metodu sudaryti tarpiniam produktui naudojant CrO₃ [36];
- Modifikuotu Hummer'so metodu sudaryti tarpiniam produktui naudojant P₄O₁₀ (P₂O₅) [37].

Prieš naudojant pagamintą GO suspensiją buvo atlikti suspensijos bei kietos medžiagos charakterizavimo matavimai, naudojant XRD, DLS ir FTIR metodus.

2.3.3 GO kompozitų suspensijų paruošimas

GO kompozitų suspensijos paruoštos šiek tiek modifikavus 2.3.1 skyrelyje aprašytą metodiką. 0,15 g GO miltelių sumaišyta su 10 mL H₂O ir 24 h bei palikta brinkti bei maišytis elektrinėje kratyklėje (240 aps./min). Po 24 h išbrinkusi suspensija sonifikuota 1 h (13% ampl.), vandeniu

atskiesta iki 100 mL, dar kartą sonifikuota 1 h (15% ampl.). Gaunama 1,5 mg/mL suspensija. Toliau paimta 10 mL pagamintos suspensijos bei sumaišyta su atitinkamu kiekiu paruošto CR ar CV tirpalo kiekiu; mišinys atskiestas iki 100 mL bei sonifikuotas 1 h (15% ampl.). Pagamintų suspensijų kombinacijos pateiktos 1 lentelėje.

1 lentelė. GO bei dažų suspensijos

Grafeno oksidas (pagal sintezės metodą)	Dažas	Dažo koncentracija, mol/L
GO_H	CR	5×10^{-5}
		5×10^{-6}
		5×10^{-7}
	CV	5×10^{-5}
		5×10^{-6}
		5×10^{-7}
GO_CrO3	CV	5×10^{-5}
		5×10^{-6}
		5×10^{-7}
	CR	5×10^{-5}
		5×10^{-6}
		5×10^{-7}
GO_P4O10	CV	5×10^{-5}
		5×10^{-6}
		5×10^{-7}
	CR	5×10^{-5}
		5×10^{-6}
		5×10^{-7}

2.3.4 GO kompozitų suspensijų analizė

Pagamintos GO kompozitų suspensijos charakterizuotos, naudojant FTIR bei Ramano spektroskopijas.

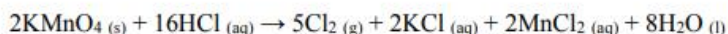
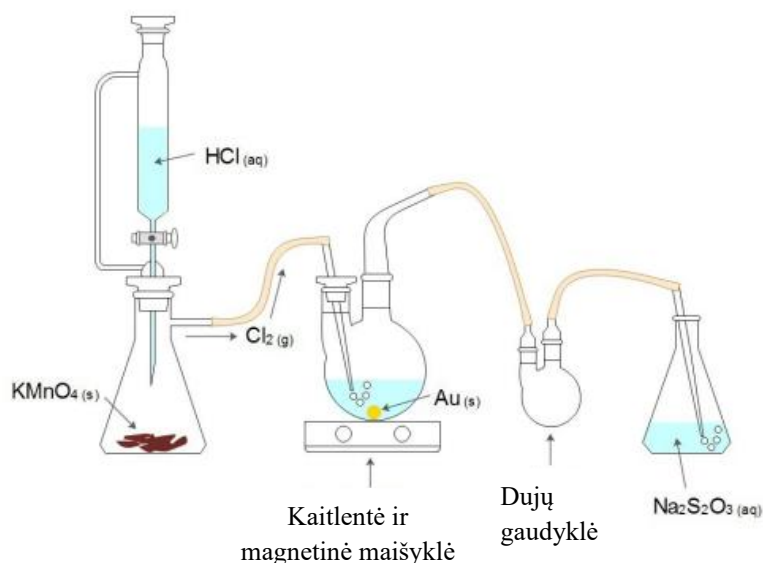
FTIR analizei dažų suspensijos mažas kiekis užlašintas ant kvarcinio stiklelio bei išdžiovintas krosnyje 30°C (žema temperatūra, kad neįvyktų kompozite esančių dažų cheminiai pokyčiai). Išdžiovintos suspensijos nugremžtos nuo stikliukų bei sutrintos grūstuvėje. Dalis kompozito sumaišyta su KBr maždaug 1:200 santykiu bei vėl sutrinta. Iš galutinio mišinio išspausta tabletė bei atlikti FTIR matavimai.

Ramano analizei paimta keleta mikrolitrų visų kompozitų suspensijų (taip pat ir dažų bei GO suspensijų) bei išdžiovinta ant Ramano analizei skirto nerūdijančio plieno padėklo, jį prieš tai nuvalius etanoliu bei išdžiovinus. Išdžiūvusios suspensijos analizuotos Ramano sklaidos spektroskopu.

2.3.5 Aukso nanodalelių sintezė

Aukso nanodelelėms pagaminti iš turimos aukso folijos pirmiausiai buvo pagamintas pradinis junginys - HAuCl_4 , remiantis literatūroje aprašyta metodika [38]. HAuCl_4 gamybos schema pavaizduota 2.2 pav.

0,0135 g Au folijos susmulkinta bei įdėta į apvaliadugnę kolbą su 10 mL dist. H_2O bei maišoma su magnetine maišykle. Cl_2 gamybai ant Erlenmejerio kolboje esančio 1 g KMnO_4 sulašinta 6 mL konc. HCl , dujų nuvedimo vamzdeliu Cl_2 nukreiptas į apvaliadugnę kolbą su Au. Cl_2 perteklius surinktas į 0,6 g Na_2SO_3 tirpalą 10 mL vandens. Pilnai sureagavus Au, reakcijos mišinys ataušinamas, supilamas į stiklinę, pridengiamas ir laikomas šaldytuve. Gauto HAuCl_4 tirpalo koncentracija – $2,746 \times 10^{-3}$ mol/l.



2.2 pav. HAuCl_4 sintezės schema

Iš gauto pradinio junginio toliau pagal Turkevich metodą buvo pagamintos aukso nanodalelės [39]. Į 25 mL matavimo kolbą įpilta 9,1 mL pagaminto HAuCl_4 tirpalo bei atskiesta iki 25 mL. Toliau mišinys supilamas į 100 mL Erlenmejerio kolbą bei maišant magnetine maišykle kaitinamas iki 90°C . Pasiekus šią temperatūrą supilama 2,5 mL $3,88 \times 10^{-2}$ mol/L koncentracijos trinatricio citrato tirpalo. Toliau palaikoma 90°C , o tirpalas tampa iš geltono skaidrus, po to juodas (susidarant Au nanovieloms), o toliau kaitinant šviesėja iki tamsiai raudonos. Pasibaigus reakcijai gaunamas 1×10^{-3} mol/L koncentracijos AuNP tirpalas. Nanodalelių dydis nustatytas pagal dinaminę šviesos sklaidos (DLS) analizę.

2.3.6 GO kompozitinių dangų su AuNP paruošimas bei analizė

GO kompozitų dangos pagamintos iš naujai paruoštų GO kompozitų suspensijų, kuriose GO koncentracija yra 5×10^{-5} g/mL, o CR ar CV koncentracijos – $1,63 \times 10^{-5}$, $1,63 \times 10^{-6}$, $1,63 \times 10^{-7}$ mol/L. Dangos paruoštos pagal 2.3.1 skyrelyje aprašytą metodiką, tačiau dangos paliktos nenupjautos nuo kvarcinių vamzdelių. Ant paruoštų dangų toliau buvo nusodintos aukso nanodalelės: pagamintos plėvelės, priklijuotos prie kvarcinių vamzdelių, buvo sudrėkinamos bei padedamos ant sudrėkinto

filtrinio popieriaus; į vamzdelio vidų iš lėto buvo sipilta 10 mL paruošto tam tikros koncentracijos AuNP mišinio ir palikta nusifiltruoti iki kol bus sausos. Gautose dangose Au nanodalelių užimamo paviršiaus ploto santykis su visos plėvelės paviršiumi yra 0,401 (Au nanodalelės skaičiavimuose laikomos kubo formos).

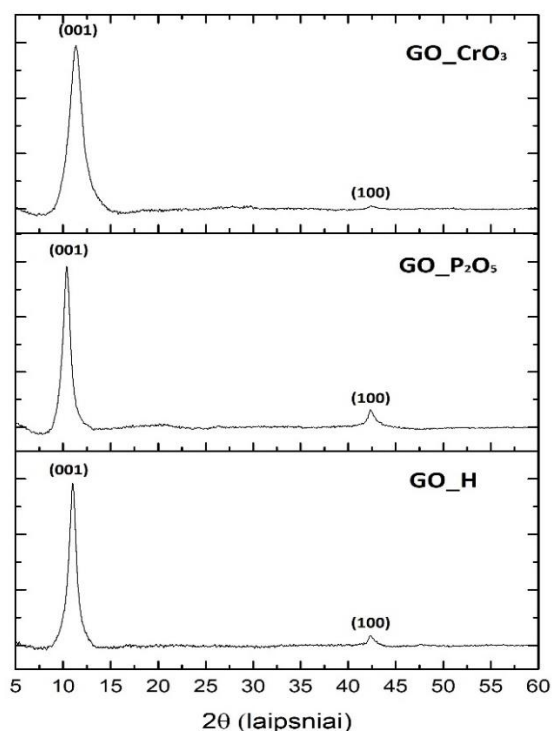
Dangos analizuojamos Ramano sklaidos spektroskopu.

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1 Skirtingais sintezės būdais gautų GO analizė

3.1.1 Rentgeno spindulių difrakcinė analizė

Rentgeno spindulių difrakcinei analizei buvo panaudoti trijų GO mėginių milteliai. Gauti rezultatai pateikti 3.1 pav. Iš rentgeno spindulių difrakcinės analizės galima spręsti apie kieto būvio GO savybes (gardelės ypatumus, atomų išsidėstymą, defektus) bei apie susintetinto GO kokybę. XRD difraktogramose matomi Miller'io indeksai sutampa su duomenų bazėje esančiais GO indeksais. Smailės, esančios ties $2\theta = \sim 11^\circ$ GO_CrO₃ bei GO_H mėginyje poslinkis į $2\theta = \sim 10^\circ$ GO_P₂O₅ mėginyje rodo nežymų tarpplokštuminio atstumo padidėjimą. Šis poslinkis yra per mažas, kad būtų galima teigti, jog analitės turi struktūrinių skirtumų. GO_CrO₃ mėginyje ties $2\theta = \sim 42,5^\circ$ esanti juosta yra mažesnio intensyvumo nei kituose mėginiuose. Mažesnę intensyvumą galima paaiškinti šiek tiek kitokia junginio morfologija.

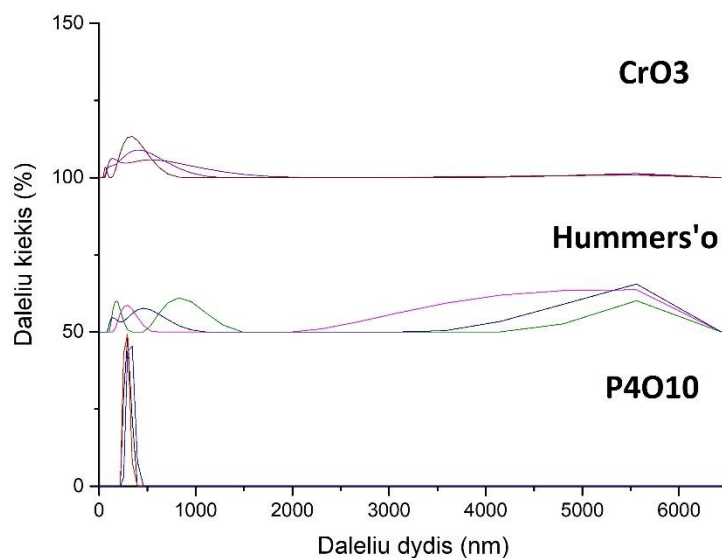


3.1 pav. GO XRD difraktograma

3.1.2 DLS analizė

DLS analizei buvo panaudotos GO suspensijos, kuriose GO koncentracija buvo 5×10^{-5} g/mL. Iš DLS analizės rezultatų, pateiktų 3.2 pav. matoma, jog GO_P4O10 mėginio dalelių dydžio pasiskirstymas yra mažiausias, kai tuo tarpu GO_H – didžiausias. GO_P4O10 bei GO_H mėginių polidispersiškumo indeksas (PDI) lygus vienetui, kas reiškia, jog šios suspensijos yra polidispersiškos ir nestabilios bei jose yra susidariusių didelių agregatų. GO_CrO₃ suspensijos vidutinis PDI yra 0,401, kas rodo mažą polidispersiškumą bei gana didelį suspensijos stabilumą. Iš duomenų galima spręsti,

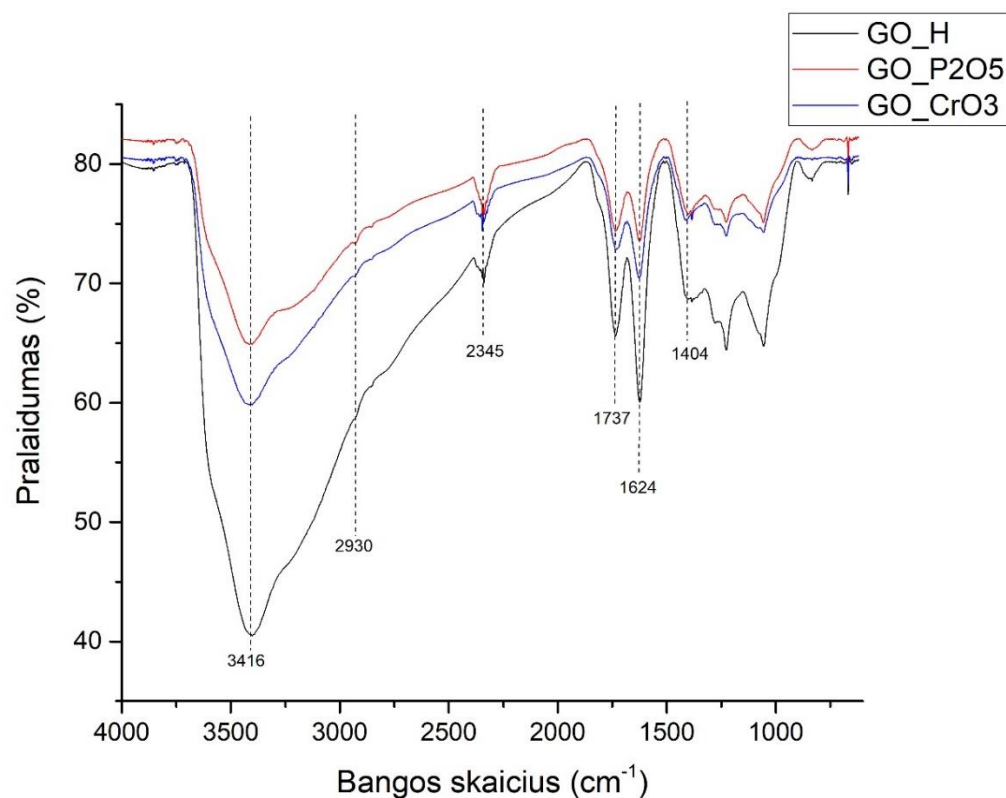
kad modifikuotu Hummers'o metodu su CrO_3 pagaminto GO suspensijos geriausiai tinka gaminti kompozitinėms suspensijoms, kadangi jos yra stabiliausios.



3.2 pav. GO susensijų DLS analizės rezultatai.

3.1.3 FTIR analizė

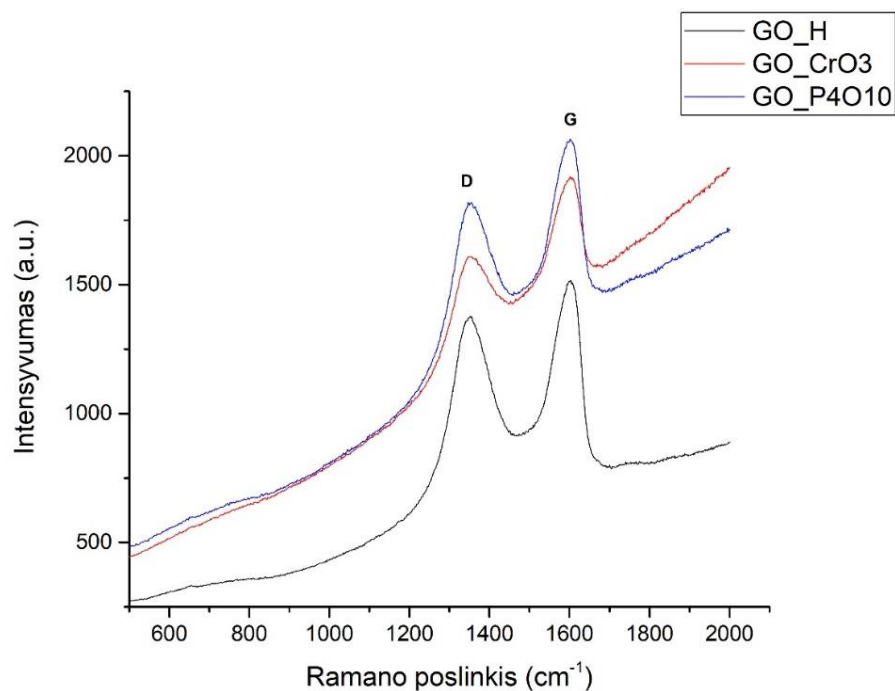
FTIR analizės matavimų duomenys pateikti 3.3 pav. Pateiktuose spektruose matomos tipinės GO būdingos juostos: O-H 3416 cm^{-1} , C-H 2930 cm^{-1} , CO_2 2345 cm^{-1} , C=O 1737 cm^{-1} , $1624\text{ C}=\text{C}\text{ cm}^{-1}$ bei C-O 1404 cm^{-1} [40]. Skirtingai sintetinti GO šiuo atžvilgiu mažai skiriasi, šiek tiek pakitę anglies-deguonies grupių smailių santykiai rodo skirtingas šių grupių dalis GO mėginiuose. GO susintetintame Hummers'o metodu galima matyti žymiai daugiau O-H grupių – (tai rodo žymiai intensyvesnė plati juosta, kurios viršūnė yra 3416 cm^{-1}) tai reiškia didelį adsorbavusių vandens molekulių kiekį bei viso produkto hidrofiliškumą.



3.3 pav. GO FTIR analizės rezultatai.

3.1.4 Ramano sklaidos spektroskopinė analizė

Matavimų duomenys pateikti 3.4 pav. Kaip ir IR analizėje, spektrai iš esmės parodo nieko nepakitusio GO charakteristikas. Šie spektrai iš esmės naudojami palyginimui su GO kompozitų Ramano spektrais. GO Ramano spektruose matomos tipinės D bei G juostos, esančios 1350 cm^{-1} bei apie 1600 cm^{-1} atitinkamai. Didelė G juostos simetrija rodo, kad susintetintas GO turi mažai mažai priemaišų. D bei G juostų intensyvumo santykis tarp GO_CrO₃ bei GO_P₄O₁₀ mėginių yra panašus, todėl galima daryti išvadą, kad defektų kiekis juose taip pat yra toks pats. Kadangi GO esančius defektus pagrinde sukelia deguoninės funkcinės grupės, o GO_H mėginio atveju I_D/I_G yra gerokai didesnis, šiuo būdu pagamintas grafenas yra labiau oksiduotas nei kiti.

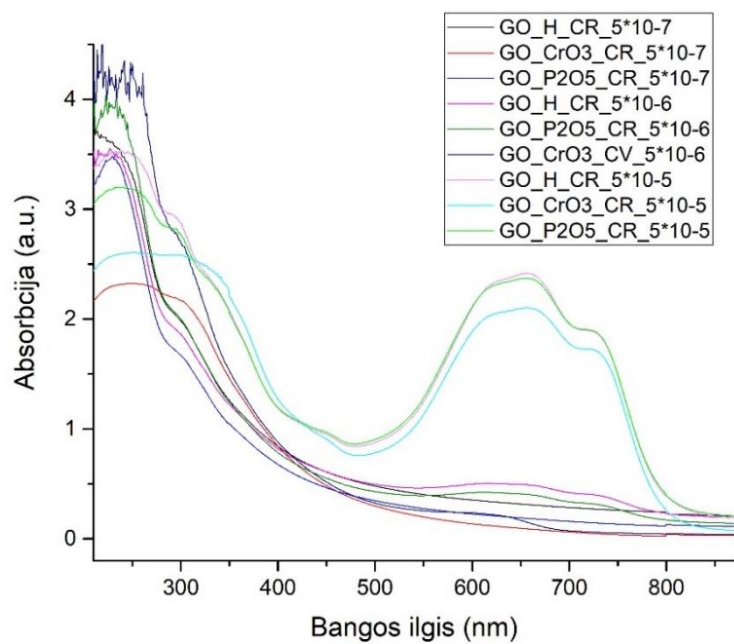


3.4 pav. GO Ramano analizės rezultatai.

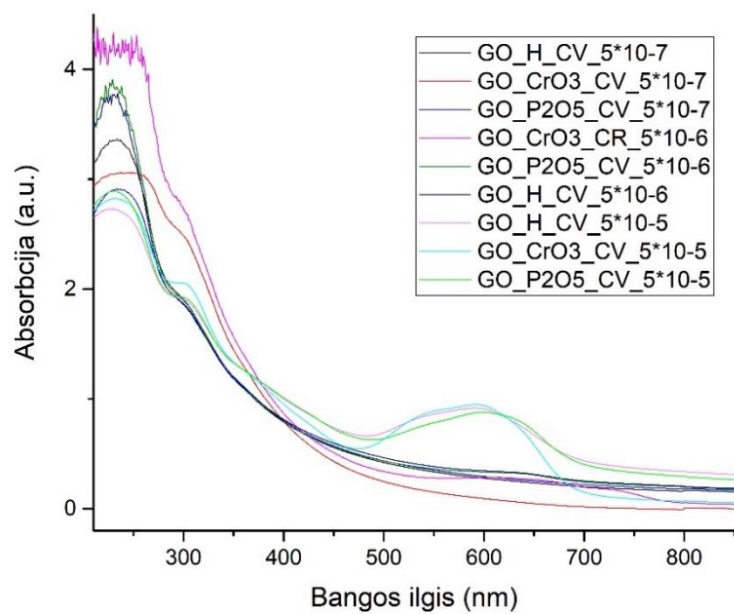
3.2 Kietos būsenos GO kompozitų bei jų suspensijų analizė

3.2.1 UV-Vis absorbcinė spektroskopinė analizė

UV absorbcinei spektroskopinei analizei mėginiams buvo paimtos neskiestos tam tikros koncentracijos kompozitinės suspensijos. Matavimų duomenys pateikti 3.5 ir 3.6 pav. UV spektruose galima matyti pokyčius, susijusius su dažu ar dažo - GO sąveika (reikšmingus, kurie gali reikšti skirtingas sužadavimo energijas bei chromoforinių grupių aktyvumą) tik tada, kai dažo koncentracija pasiekia 5×10^{-5} mol/L. Tai būdinga visų grafito oksidų su visais dažais suspensijoms.



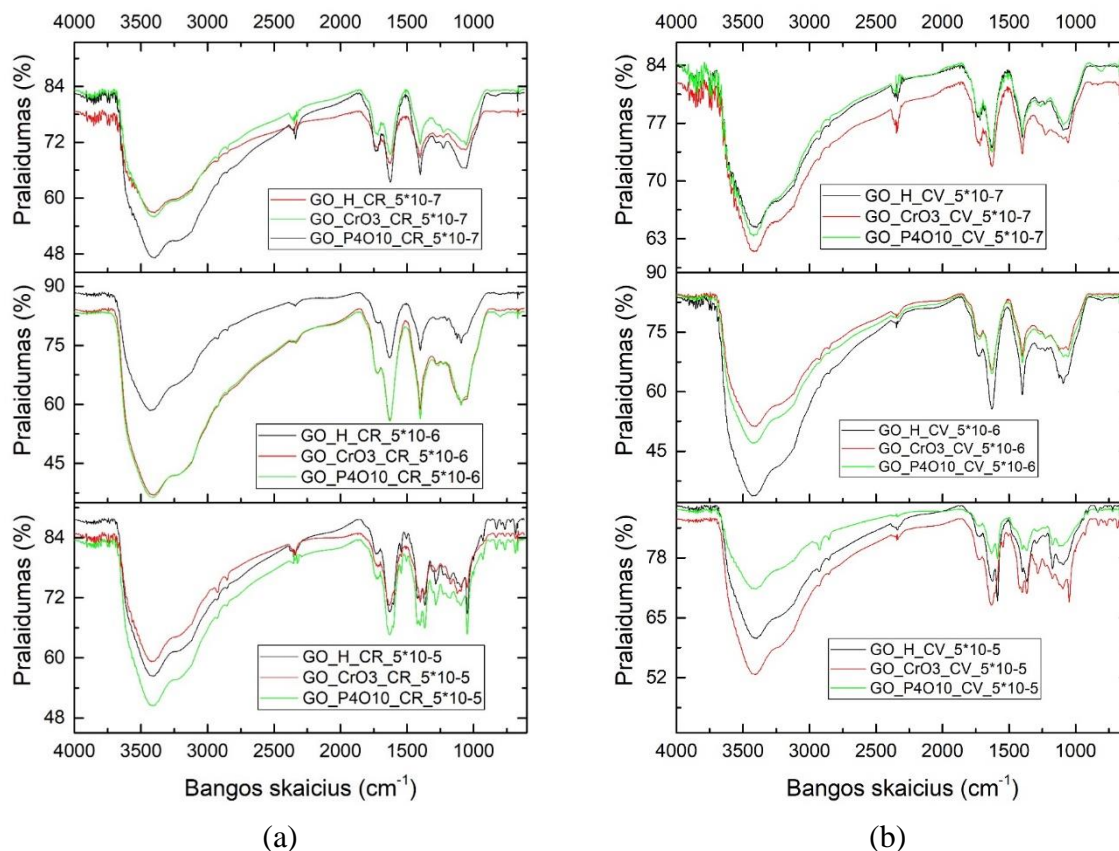
3.5 pav. GO kompozitų su įvairiomis CR koncentracijomis UV absorbcinės analizės rezultatai.



3.6 pav. GO kompozitų su įvairiomis CV koncentracijomis UV absorbcinės analizės rezultatai.

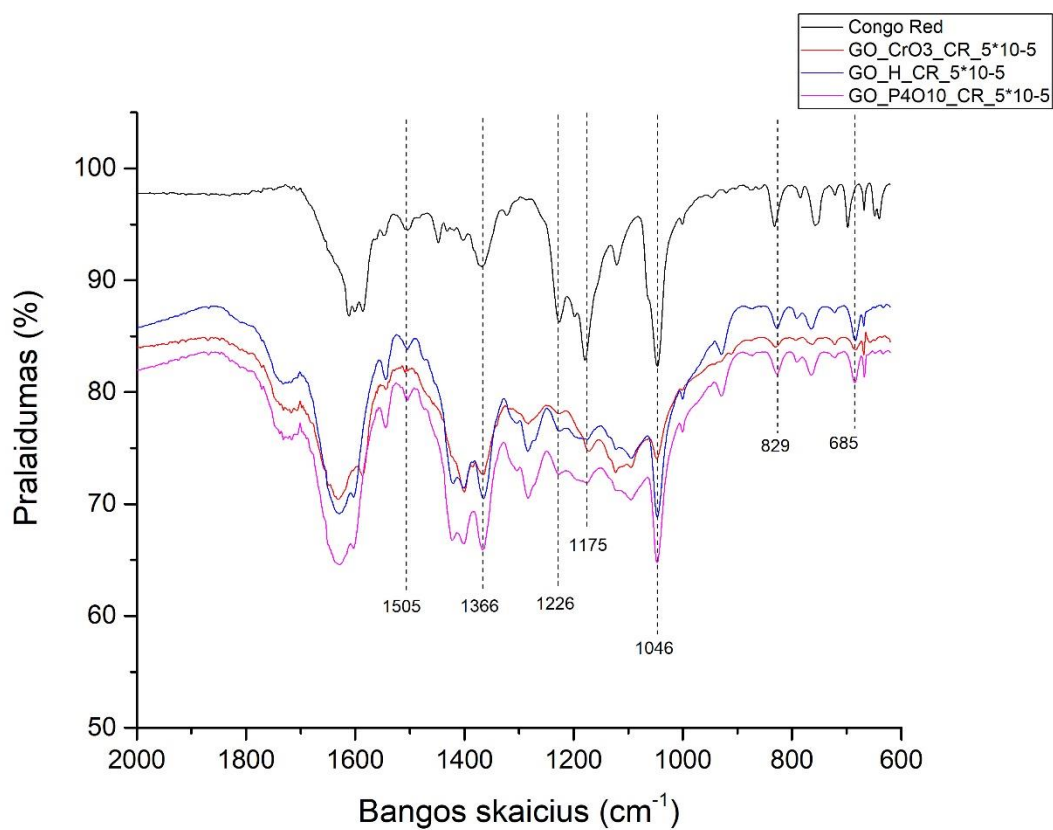
3.2.2 FTIR spektroskopinė analizė

Kompozitų milteliai FTIR analizei buvo paruošti kaip aprašyta 2.3.4 dalyje. Matavimų duomenys pateikti 3.7 pav. Matavimai atlikti naudojant PerkinElmer Frontier FTIR spektrometrą naudojant T%32 pralaidumo filtrą.

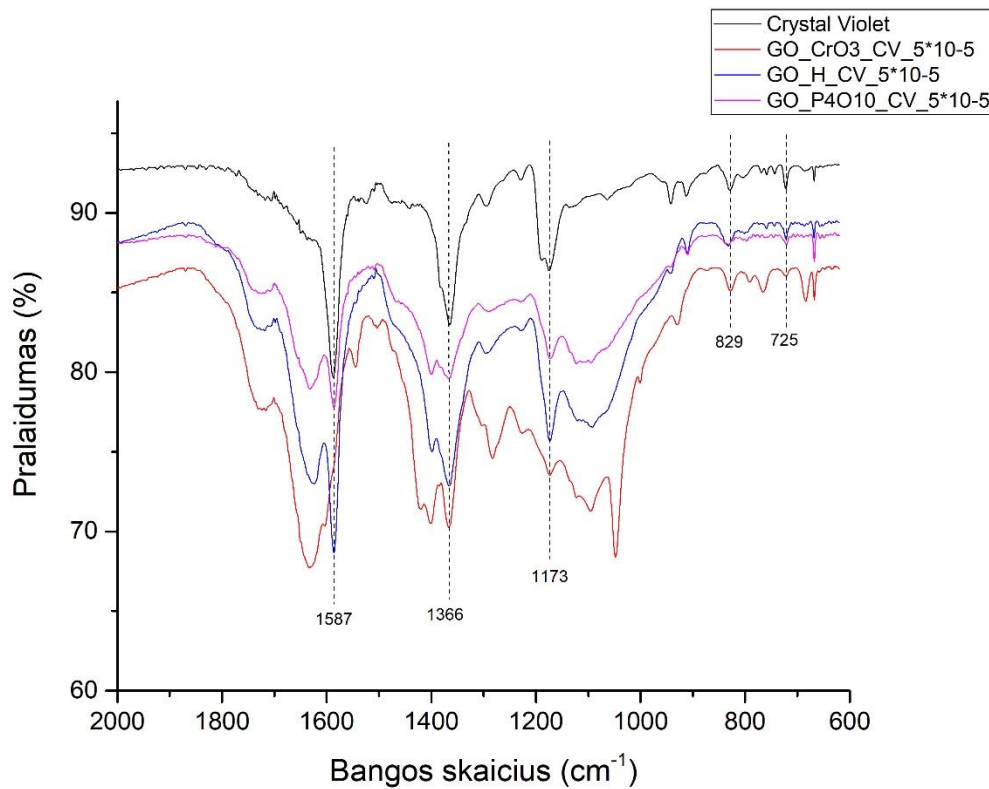


3.7 pav. GO kompozitų su įvairiomis CR (a) bei CV (b) koncentracijomis FTIR analizės rezultatai.

Kaip matoma iš matavimo duomenų, CR koncentracijai esant 5×10^{-7} bei 5×10^{-6} mol/L FTIR analizės metodu dažo vibracinės juostos nėra matomos. Tuo tarpu dažo koncentracijai esant 5×10^{-5} mol/L galima išskirti specifines CR molekulių vibracines juostas pirštų antspaudų regione (3.8 pav.): C-C ryšio deformacinė 685 cm^{-1} , žiedo C-C 829 cm^{-1} , C-N deformacinė 1366 cm^{-1} , bei kitos charakteringos juostos, priskiriamos CR pirštų antspaudų sričiai [41][42].



3.8 pav. GO kompozitų su 5×10^{-5} mol/L CR FTIR spektrų specifinės CR vibracinės juostos.

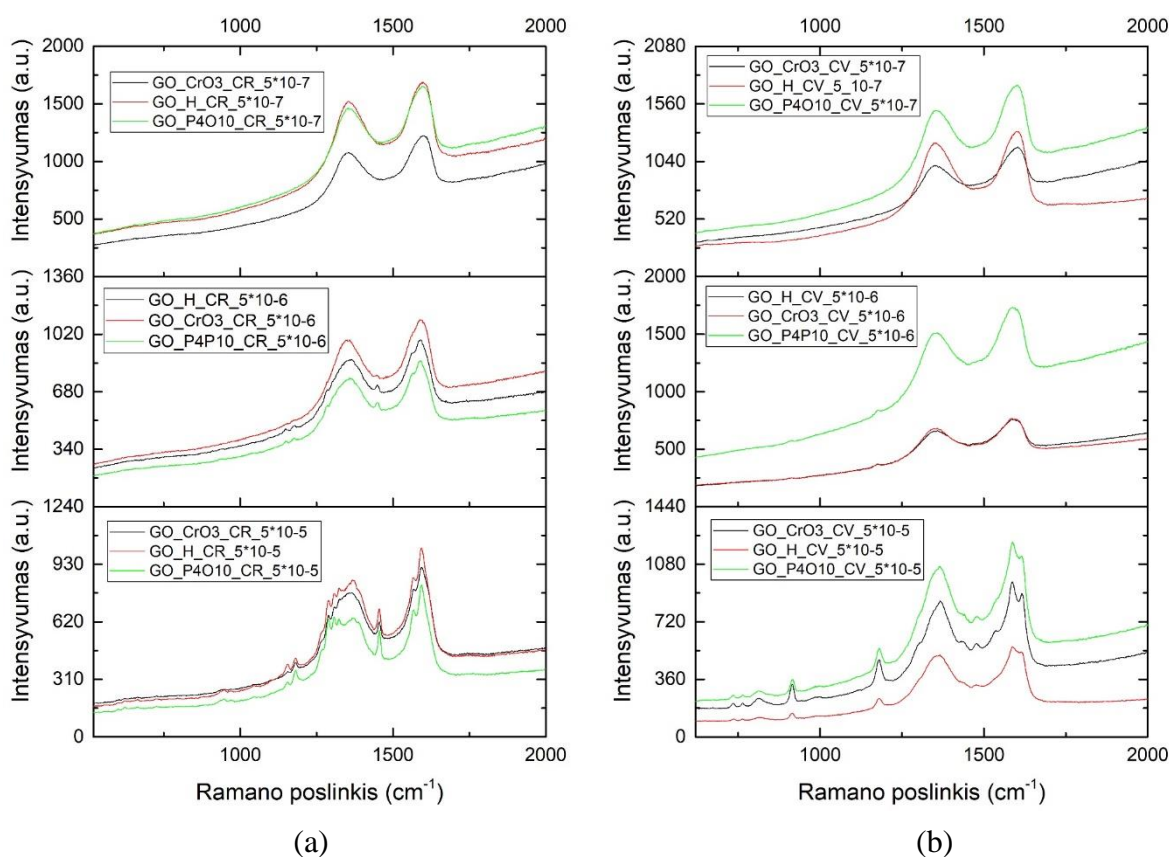


3.9 pav. GO kompozitų su 5×10^{-5} mol/L CV FTIR spektrų specifinės CV vibracinės juostos.

Analizuojant kompozitų FTIR matavimo duomenis naudojant įvairias CV dažo koncentracijas iš esmės prienama tokia pati išvada – specifinės dažo vibracinės juostos matomos tik esant 5×10^{-5} mol/L koncentracijai (3.9 pav.): benzeno žiedo C=C valtinė 1587 cm^{-1} , tretinio amino C-N valtinio virpesio 1366 cm^{-1} bei C-N valtinio virpesio 1175 cm^{-1} bei kitos charakteringos vibracinės juostos [43].

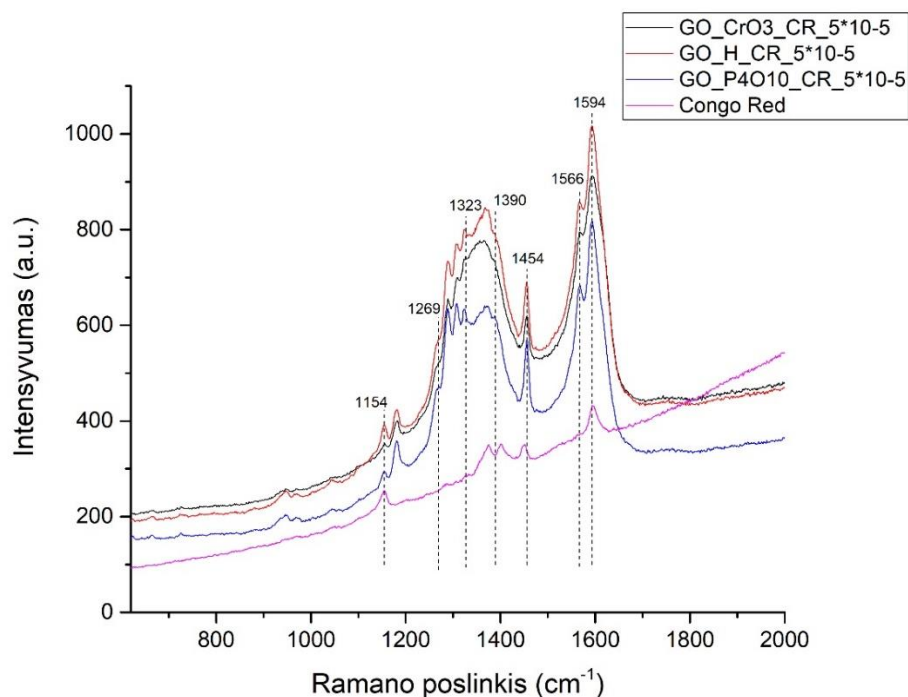
3.2.3 Ramano sklaidos spektroskopinė analizė

Kompozitų mėginiai Ramano analizei buvo paruošti kaip aprašyta 2.3.4 dalyje. Matavimai atlikti Renishaw inVia Raman spektroskopu, naudotas 532 nm bangos ilgio sužadimo lazeris, naudotas lazerio galingumas – 0,293 mV. Matavimai atlikti automatiškai sukaupiant 10 spektrų, kiekvieną kaupiant po 10s (10x10s matavimo trukmė). Matavimai vykdyti keleta kartų skirtingose mėginio vietose – visi rezultatai yra visiškai atsikartojantys. Matavimų duomenys pateikti 3.10 pav.



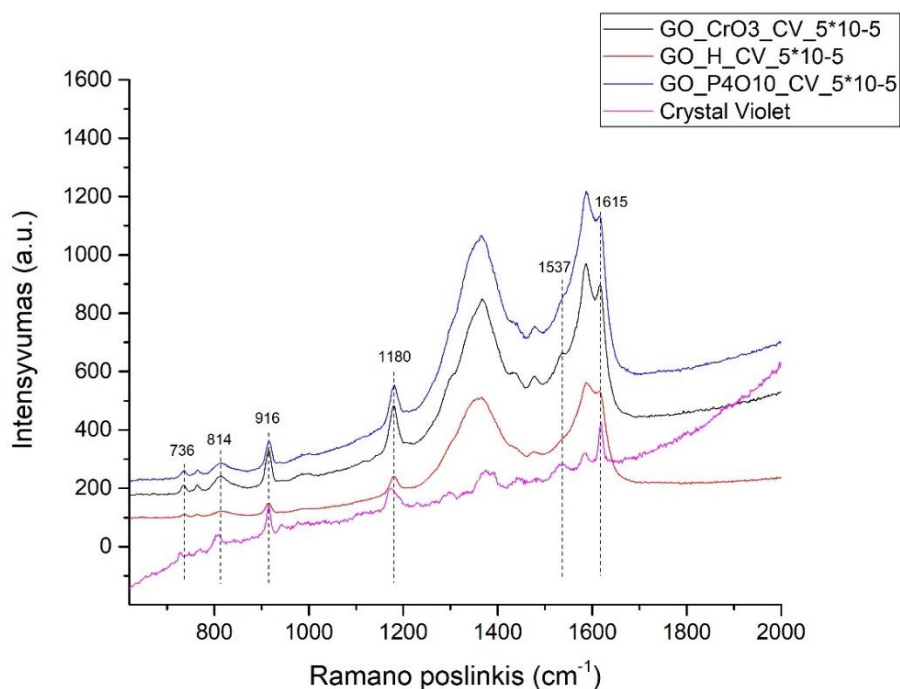
3.10 pav. GO kompozitų suspensijų su įvairiomis CR (a) bei CV (b) koncentracijomis Ramano analizės rezultatai.

Pagal Ramano spektroskopinės analizės matavimo duomenis galima daryti panašias išvadas kaip ir iš FTIR analizės. Dažo koncentracijai esant 5×10^{-6} mol/L galima įtarti, jog esama ne tik GO, tačiau griežtai priskirti dviejų mažai matomų vibracinių juostų dažui negalima. Esant 5×10^{-5} mol/L dažų koncentracijai galima priskirti atitinkamas charakteringas tų dažų vibracines juostas.



3.11 pav. GO kompozitų su 5×10^{-5} mol/L CR Ramano spektrai.

3.11 pav. pavaizduotas GO kompozito su 5×10^{-5} mol/L CR Ramano spektras. Galima priskirti šias charakteringas CR dažo vibracines juostas: valentinės vibracijos C-N= 1154 cm^{-1} , valentinės vibracijos C-N- 1269 cm^{-1} , prie azo grupės esančio C-H ryšio valentinę vibraciją 1323 cm^{-1} , valentinę aromatinio žiedo C=C jungties vibraciją 1454 cm^{-1} , valentine C=N- vibraciją (CR hidrazono dalies tautomero žymuo) 1566 cm^{-1} , aromatinio žiedo C-C vibraciją 1594 cm^{-1} . Kai kurios juostos yra pasislinkusios kompozitų spektruose lyginant su gryno CR spektru bei informacija literatūroje [44]. Tai rodo galimą dažo sąveiką su grafito oksidu. Taip pat matomos kai kurios stipriai suintensyvėjusios dažo juostos, paties dažo spektre mažai matomos, ir kurių intensyvumo santykis su kitomis juostomis yra pasikeitęs, kas gali signalizuoti (kad ir menką) dažo Ramano signalo stiprinimą kompozituose.

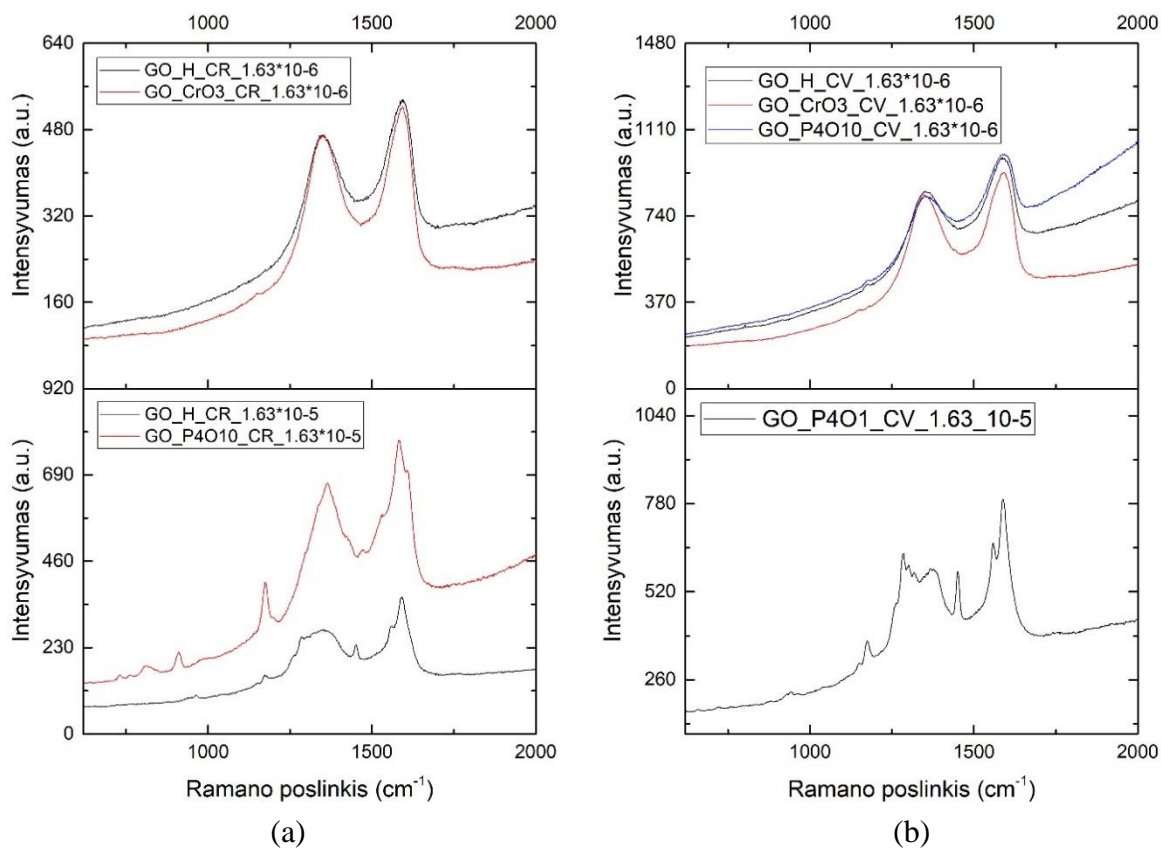


3.12 pav. GO kompozitų su 5×10^{-5} mol/L CV Ramano spektrai.

3.12 pav. pavaizduotas GO kompozito su 5×10^{-5} mol/L CV Ramano spektras. Taip pat matomos šiam dažniui charakteringos juostos: 736 cm^{-1} priskiriama C-N-C simetriniam valentiniam virpesiui, 916 cm^{-1} priskirta C-H tarpplokštuminiam deformaciniam virpesiui, 1180 cm^{-1} – C-H plokštuminiam C-H virpesiui, 1615 – plokštuminiam C-C virpesiui. Kai kurios juostos yra pasislinkusios gryno CV bei literatūroje randamų spektrų atžvilgiu, tačiau santykiniai atstumai tarp vibracinių juostų išlieka tokie patys, taigi vibracinės juostos priskirtos korektiškai [45]. Kompozitų su CV spektruose matoma mažesnis juostų intensyvumo pokytis su fonu, palyginus su gryno CV spektru. Viso CV spektro intensyvumas yra modifikuotas, siekiant pateikti vaizdesnę interpretaciją, tačiau tai nekeičia nei juostų pozicijų, nei intensyvumo santykio su fonu ar viršūnių morfologijos.

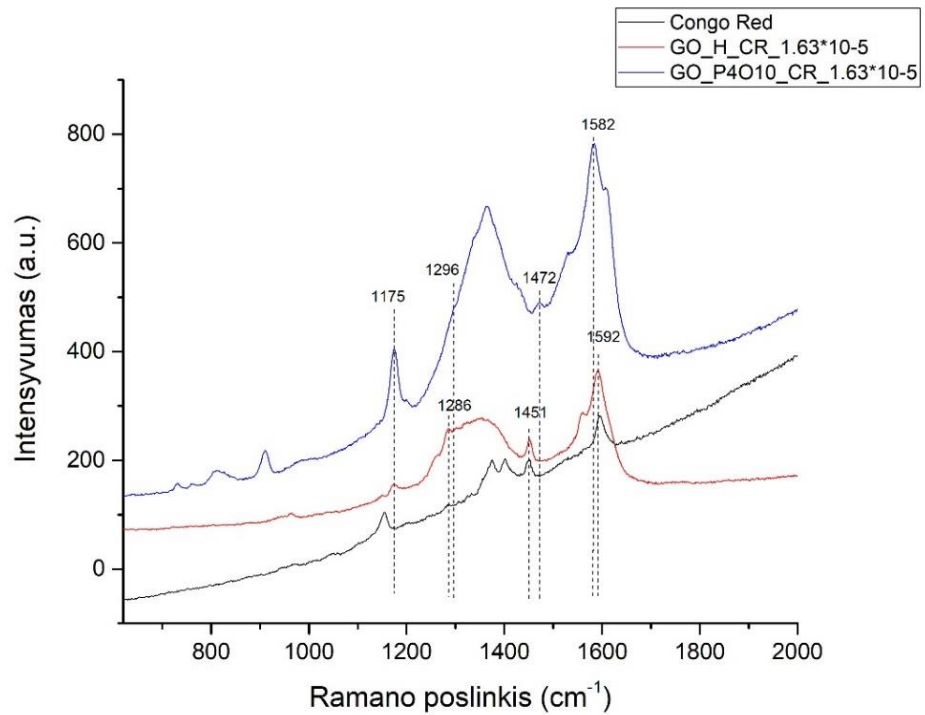
3.3 GO-AuNP kompozitinių nanostruktūrų plėvelių Ramano spektroskopinė analizė

Paruoštų hibridinių struktūrų (GO + dažo kompozitų plėvelių bei ant jų nusodintų Au nanodalelių) Ramano analizė buvo vykdoma analogiškai kompozitų plėvelių analizei 3.2.3 dalyje. Nusodintų AuNP dydis – $9,38 \text{ nm}$. Matavimams naudotas 532 nm bangos ilgio sužadavimo lazeris, naudotas lazerio galingumas – $0,293 \text{ mW}$. Matavimai vykdyti keleta kartų atsitiktinėse mėginio vietose – analizės rezultatai yra atsikartojantys. Matavimų rezultatai pateikti 3.13 pav.

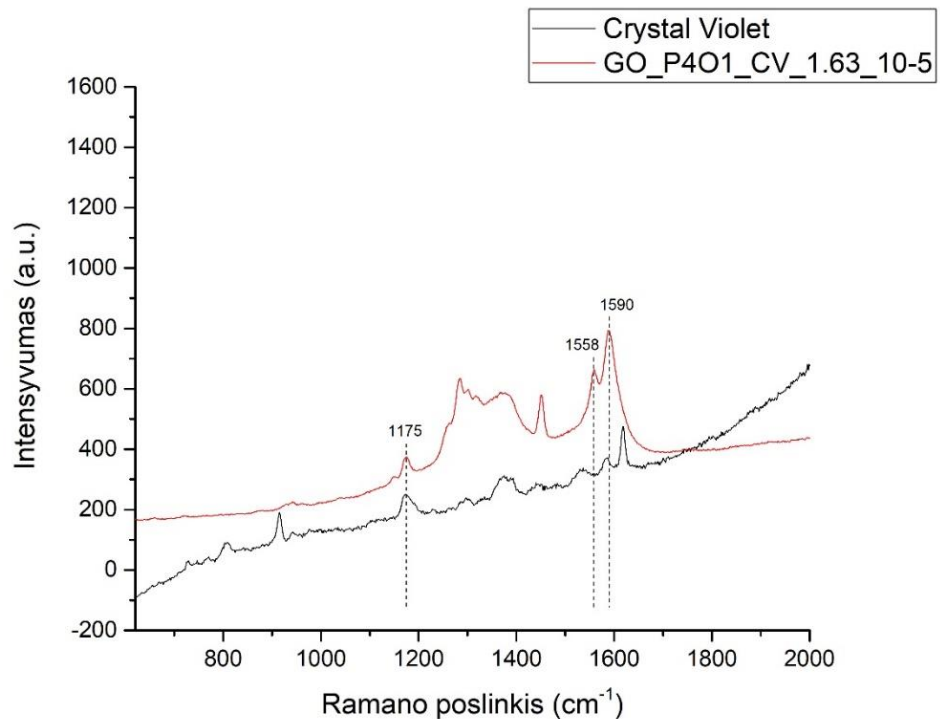


3.13 pav. GO-AuNP kompozitų dangų su įvairiomis CR (a) bei CV (b) koncentracijomis Ramano analizės rezultatai.

Apie hibridinių struktūrų Ramano spektrus galima daryti panašias pradines išvadas kaip ir iš kompozitų spektrų. Specifinės dažo vibracijų juostos esant $1,63 \times 10^{-6}$ mol/L dažo koncentracijai nėra matomos. Iš esmės matomi gryno GO spektrai. Taip pat užrašyti kaupiniai (ilgiau nei 10x10s kaupiti) spektrai, kaupia iki 40 min, tačiau rezultatas gautas toks pat kaip ir trumpiau užrašiniuose spektruose.



3.14 pav. GO kompozitų su Au nanodalelėmis plėvelių su $1,63 \times 10^{-5}$ CR koncentracija Ramano spektrai.



3.15 pav. GO kompozitų su Au nanodalelėmis plėvelių su $1,63 \times 10^{-5}$ CV koncentracija Ramano spektrai.

Dažo koncentracijai esant $1,63 \times 10^{-5}$ mol/L gauti visiškai kitokie ir gerokai išsamesni spektrai skiriasi ne tik nuo kitokios koncentracijos spektrų, bet taip pat ir nuo panašios (tos pačios eilės) koncentracijos spektrų tiriant kompozitus be Au nanodalelių (3.13 pav.). Šie spektrai, esant didžiausiai tirtai dažo koncentracijai, pavaizduoti 3.14 ir 3.15 pav. (CV dažo intensyvumas yra

pakeistas analizavimo patogumo dėlei). Mėginiuose, kuriuose buvo naudojami GO-Au kompozitai su CR matomos labai stipriai pasislinkusios charakteringos CR juostos: GO_H kompozite aromatinio žiedo C-C vibracija esanti 1594 cm^{-1} to paties kompozito hibridinėje struktūroje au AuNP yra pasislinkusi į 1592 cm^{-1} , o GO_P4O10 kompozito hibridinėje struktūroje – į 1582 cm^{-1} . Tokią pačią tendenciją galima matyti ir kitose atpažintose vibracinėse juostose: valentinė aromatinio žiedo C=C jungties vibracija kompozituose esanti 1454 cm^{-1} GO_H bei GO_P4O10 hibriduose pasislinkusi į 1451 cm^{-1} bei 1472 cm^{-1} atitinkamai. Valentinė ryšio C-N= vibracija abiejuose hibriduose vienodai pasislinkusi iš 1154 cm^{-1} į 1175 cm^{-1} . Šie dideli poslinkiai, nors ir santykiniai (atstumas tarp tam tikrų charakteringų vibracijų išlieka toks pats, kas ir leidžia identifikuoti šias vibracijas), tačiau rodo Au nanodalelių poveikį bei sąveiką su šiais ryšiais. Kitos vibracijos yra gerokai sunkiau priskiriamos dėl panašių poslinkių, kadangi santykiniai poslinkiai nėra lygūs.

IŠVADOS

1. Iš Hummers'ο bei modifikuotu Hummers'ο metodais susintetinto grafito oksido sonifikuojant vandenyje buvo pagamintas grafeno oksidas (GO). Iš GO ant PC filtrų buvo suformuotos nanokompozitinės dangos su organiniais dažais (CR ir CV), bei hibridinės kompozitinės dangos su AuNP.

2. Susintetinti grafeno oksidai charakterizuoti pagal XRD, DLS, FTIR bei Ramano analizių duomenis. Tarp skirtingai susintetintų GO rasti dalelių dydžio ir paviršiaus funkcionalizavimo laipsnio skirtumai.

3. GO kompozitinėms suspensijoms charakterizuoti buvo atlikta FTIR bei Ramano spektroskopinė analizė. Pagal FTIR spektrus nepastebėta jokia sąveika tarp organinių dažų bei GO. Kompozitų Ramano spektruose gautos dažų smailės yra keleta eilių intensyvesnės nei tikėtasi, todėl daroma išvada, kad tarp GO bei dažų molekulių yra sąveika, palanki Ramano sklaidai.

4. GO-AuNP-dažas hibridinių kompozitų Ramano analizė parodė, jog yra sąveika tarp Au bei GO, ir kad organinių dažų Ramano sklaidos intensyvumas yra didesnis naudojant hibridinius kompozitus su Au nanodalelėmis.

5. Visuose eksperimentuose FTIR bei Ramano spektruose nepastebėti skirtumai dėl naudotų skirtingais sintezės metodais pagamintų GO, todėl daroma išvada, jog aprašytos GO sintezės neturi įtakos nei FTIR, nei Ramano sklaidai.

6. Au nanodalelių bei GO įtakai Ramano sklaidos stiprinimui ištirti reikalinga atlikti daugiau eksperimentų. Reikia ištirti Au nanodalelių dydžio bei formos, Au nanodalelių nusodinimo būdo (paviršinio, kompozitinio arba vieno puodo reakcijos), analitės molekulės įvedimo į kompozitą būdo ir kitų eksperimento sąlygų įtaką.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

- [1] C.N.R. Rao, A.K. Sood, K.S. Subrahmanyam, A. Govindaraj, Graphene: The New Two-Dimensional Nanomaterial, *Angew. Chemie Int. Ed.* 48 (2009) 7752–7777. <https://doi.org/10.1002/anie.200901678>.
- [2] ivadas grafeno oksidas.pdf.opdownload, (n.d.).
- [3] C.V. Gomez, E. Robalino, D. Haro, T. Tene, P. Escudero, A. Haro, J. Orbe, Structural and Electronic Properties of Graphene Oxide for Different Degree of Oxidation1, *Mater. Today Proc.* 3 (2016) 796–802. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.02.011>.
- [4] H.K. Lee, Y.H. Lee, C.S.L. Koh, G.C. Phan-Quang, X. Han, C.L. Lay, H.Y.F. Sim, Y.C. Kao, Q. An, X.Y. Ling, Designing surface-enhanced Raman scattering (SERS) platforms beyond hotspot engineering: Emerging opportunities in analyte manipulations and hybrid materials, *Chem. Soc. Rev.* 48 (2019) 731–756. <https://doi.org/10.1039/c7cs00786h>.
- [5] A.K. Novoselov, K. S.;Geim, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science* (80-.). 306 (2004) 666–669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>.
- [6] M. Terrones, A.R. Botello-Méndez, J. Campos-Delgado, F. López-Urías, Y.I. Vega-Cantú, F.J. Rodríguez-Macías, A.L. Elías, E. Muñoz-Sandoval, A.G. Cano-Márquez, J.C. Charlier, H. Terrones, Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications, *Nano Today.* 5 (2010) 351–372. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2010.06.010>.
- [7] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J.W. Suk, J.R. Potts, R.S. Ruoff, Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications, *Adv. Mater.* 22 (2010) 3906–3924. <https://doi.org/10.1002/adma.201001068>.
- [8] Y. Ishii, D. Yang, A. Velamakanni, S.J. An, M. Stoller, Structural Characterization of C-Labeled Graphite Oxide, *Science* (80-.). 321 (2008) 1815–1818.
- [9] D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, The chemistry of graphene oxide, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 228–240. <https://doi.org/10.1039/b917103g>.
- [10] J. Ahmed, M. Ubaidullah, T. Ahmad, N. Alhokbany, S.M. Alshehri, Synthesis of Graphite Oxide/Cobalt Molybdenum Oxide Hybrid Nanosheets for Enhanced Electrochemical Performance in Supercapacitors and the Oxygen Evolution Reaction, *ChemElectroChem.* 6 (2019) 2524–2530. <https://doi.org/10.1002/celec.201900055>.
- [11] Y. Wang, Y. Wu, H. Ge, H. Chen, G. Ye, X. Hu, Fabrication of metal-organic frameworks and graphite oxide hybrid composites for solid-phase extraction and preconcentration of luteolin, *Talanta.* 122 (2014) 91–96. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.01.049>.
- [12] H. He, J. Klinowski, M. Forster, A. Lerf, A new structural model for graphite oxide, *Chem. Phys. Lett.* 287 (1998) 53–56. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)00144-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00144-4).
- [13] J.U. Lee, D. Yoon, H. Cheong, Estimation of young’s modulus of graphene by Raman spectroscopy, *Nano Lett.* 12 (2012) 4444–4448. <https://doi.org/10.1021/nl301073q>.
- [14] L. Liu, J. Zhang, J. Zhao, F. Liu, Mechanical properties of graphene oxides, *Nanoscale.* 4 (2012) 5910–5916. <https://doi.org/10.1039/c2nr31164j>.
- [15] I. V. Lightcap, T.H. Kosel, P. V. Kamat, Anchoring semiconductor and metal nanoparticles on a two-dimensional catalyst mat. storing and shuttling electrons with reduced graphene oxide, *Nano Lett.* 10 (2010) 577–583. <https://doi.org/10.1021/nl9035109>.
- [16] O.C. Compton, S.T. Nguyen, Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: Versatile building blocks for carbon-based materials, *Small.* 6 (2010) 711–723. <https://doi.org/10.1002/smll.200901934>.
- [17] K. Nakamoto, C.W. Brown, *Introductory Raman Spectroscopy*, 1994. <https://doi.org/10.1016/c2009-0-21238-4>.
- [18] E.C. Le Ru, E. Blackie, M. Meyer, P.G. Etchegoin, SSEF.pdf, *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 13794.
- [19] A.J.M. M. Fleischmann, P.J. Hendra, Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode, *Chem. Phys. Lett.* 26 (1974) 2–5. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(74\)85388-1](https://doi.org/10.1016/0009-2614(74)85388-1).
- [20] D.L. Jeanmaire, R.P. Van Duyne, Surface raman spectroelectrochemistry, *J. Electroanal.*

- Chem. Interfacial Electrochem. 84 (1977) 1–20. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(77\)80224-6](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(77)80224-6).
- [21] X. Ling, L. Xie, Y. Fang, H. Xu, H. Zhang, J. Kong, M.S. Dresselhaus, J. Zhang, Z. Liu, Can graphene be used as a substrate for Raman enhancement?, *Nano Lett.* 10 (2010) 553–561. <https://doi.org/10.1021/nl903414x>.
- [22] M. Moskovits, Surface-enhanced spectroscopy, *Rev. Mod. Phys.* 57 (1985) 783–826. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.57.783>.
- [23] S.Y. Ding, E.M. You, Z.Q. Tian, M. Moskovits, Electromagnetic theories of surface-enhanced Raman spectroscopy, *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017) 4042–4076. <https://doi.org/10.1039/c7cs00238f>.
- [24] M. Bruna, S. Borini, Optical constants of graphene layers in the visible range, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 1–4. <https://doi.org/10.1063/1.3073717>.
- [25] M.C. Dalfovo, G.I. Lacconi, M. Moreno, M.C. Yappert, G.U. Sumanasekera, R.C. Salvarezza, F.J. Ibañez, Synergy between graphene and Au nanoparticles (heterojunction) towards quenching, improving Raman signal, and UV light sensing, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 6 (2014) 6384–6391. <https://doi.org/10.1021/am405753t>.
- [26] H. Lai, F. Xu, Y. Zhang, L. Wang, Recent progress on graphene-based substrates for surface-enhanced Raman scattering applications, *J. Mater. Chem. B.* 6 (2018) 4008–4028. <https://doi.org/10.1039/c8tb00902c>.
- [27] M. Paillet, R. Parret, J.L. Sauvajol, P. Colomban, Graphene and related 2D materials: An overview of the Raman studies, *J. Raman Spectrosc.* 49 (2018) 8–12. <https://doi.org/10.1002/jrs.5295>.
- [28] M.S. Dresselhaus, A. Jorio, M. Hofmann, G. Dresselhaus, R. Saito, Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy, *Nano Lett.* 10 (2010) 751–758. <https://doi.org/10.1021/nl904286r>.
- [29] K.N. Kudin, B. Ozbas, H.C. Schniepp, R.K. Prud'homme, I.A. Aksay, R. Car, Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets, *Nano Lett.* 8 (2008) 36–41. <https://doi.org/10.1021/nl071822y>.
- [30] A. Jorio, R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems*, 2011. <https://doi.org/10.1002/9783527632695>.
- [31] E.I. Bîru, H. Iovu, Graphene Nanocomposites Studied by Raman Spectroscopy, *Raman Spectrosc.* (2018). <https://doi.org/10.5772/intechopen.73487>.
- [32] A. Jorio, C. Fantini, M.S.S. Dantas, M.A. Pimenta, A.G. Souza Filho, A.G. Souza Filho, V.W. Brar, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, A.K. Swan, M.S. Ünlü, B.B. Goldberg, R. Saito, Linewidth of the Raman features of individual single-wall carbon nanotubes, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 66 (2002) 1154111–1154118. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.115411>.
- [33] F. Simon, Á. Kukovecz, Z. Kónya, R. Pfeiffer, H. Kuzmany, Highly perfect inner tubes in CVD grown double-wall carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.* 413 (2005) 506–511. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.08.036>.
- [34] R. Pfeiffer, F. Simon, H. Kuzmany, V.N. Popov, V. Zólyomi, J. Kürti, Tube-tube interaction in double-wall carbon nanotubes, *Phys. Status Solidi Basic Res.* 243 (2006) 3268–3272. <https://doi.org/10.1002/pssb.200669176>.
- [35] N. Cao, Y. Zhang, Study of Reduced Graphene Oxide Preparation by Hummers' Method and Related Characterization, *J. Nanomater.* 2015 (2015). <https://doi.org/10.1155/2015/168125>.
- [36] L. V. Mikhailchenko, 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, *Russ. Chem. Bull.* 65 (2016) 2216–2219. <https://doi.org/10.1007/s11172-016-1571-0>.
- [37] X. Yan, J. Chen, J. Yang, Q. Xue, P. Miele, Fabrication of free-standing, electrochemically active, and biocompatible graphene oxide-polyaniline and graphene-polyaniline hybrid papers, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2 (2010) 2521–2529. <https://doi.org/10.1021/am100293r>.
- [38] S.R. King, J. Massicot, A.M. McDonagh, A straightforward route to tetrachloroauric acid from

- gold metal and molecular chlorine for nanoparticle synthesis, *Metals (Basel)*. 5 (2015) 1454–1461. <https://doi.org/10.3390/met5031454>.
- [39] J. Turkevich, P.C. Stevenson, J. Hillier, A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold, *Discuss. Faraday Soc.* 11 (1951) 55–75. <https://doi.org/10.1039/DF9511100055>.
- [40] S.N. Alam, N. Sharma, L. Kumar, Synthesis of Graphene Oxide (GO) by Modified Hummers Method and Its Thermal Reduction to Obtain Reduced Graphene Oxide (rGO)*, *Graphene*. 06 (2017) 1–18. <https://doi.org/10.4236/graphene.2017.61001>.
- [41] A.A. Telke, S.M. Joshi, S.U. Jadhav, D.P. Tamboli, S.P. Govindwar, Decolorization and detoxification of Congo red and textile industry effluent by an isolated bacterium *Pseudomonas* sp. SU-EBT, *Biodegradation*. 21 (2010) 283–296. <https://doi.org/10.1007/s10532-009-9300-0>.
- [42] A. Bartošová, L. Blinová, M. Sirotiak, A. Michalíková, Usage of FTIR-ATR as Non-Destructive Analysis of Selected Toxic Dyes, *Res. Pap. Fac. Mater. Sci. Technol. Slovak Univ. Technol.* 25 (2017) 103–111. <https://doi.org/10.1515/rput-2017-0012>.
- [43] J. Cheriaa, M. Khairredine, M. Rouabhia, A. Bakhrouf, Removal of triphenylmethane dyes by bacterial consortium, *Sci. World J.* 2012 (2012). <https://doi.org/10.1100/2012/512454>.
- [44] M.L. De Souza, D.C. Tristão, P. Corio, Vibrational study of adsorption of Congo red onto TiO₂ and the LSPR effect on its photocatalytic degradation process, *RSC Adv.* 4 (2014) 23351–23358. <https://doi.org/10.1039/c4ra03521f>.
- [45] K. Lai, Y. Zhang, R. Du, F. Zhai, B.A. Rasco, Y. Huang, Determination of chloramphenicol and crystal violet with surface enhanced Raman spectroscopy, *Sens. Instrum. Food Qual. Saf.* 5 (2011) 19–24. <https://doi.org/10.1007/s11694-011-9106-8>.

SANTRAUKA

VILNIAUS UNIVERSITETAS CHEMIJOS IR GEOMOKSLŲ FAKULTETAS

DOMANTAS ŽITKAUSKAS

Anglies nanostruktūrų bei jų dangų savybių tyrimas ir panaudojimo galimybės paviršiaus sustiprintoje Ramano spektroskopijoje

Grafenas bei jo dariniai dėl savo unikalių optinių bei elektromagnetinių savybių turi augantį pritaikymą Ramano spektroskopijoje. Šiame darbe ištirtos grafeno oksido (GO) bei dažų kompozitų savybės bei aptariamas jo pritaikymas būti Ramano analizės substratu tiriant organines dažų molekules.

Iš Hummers'o bei modifikuoto Hummers'o metodu susintetinto grafito oksido sonifikuojant vandenyje buvo pagamintas grafeno oksidas. Paruoštos GO bei organinio dažo – kristalo violetinio (CV) ar Kongo raudonojo (CR) – suspensijos. Iš suspensijų, filtruojant per polikarbonatinį (PC) membranių filtrą nusodintos nanokompozitinės dangos. Laboratorijoje susintetintos 9,38 nm diametro aukso nanodalelės (AuNP) buvo nusodintos ant kompozitinių dangų, taip gaunant hibridines GO-AuNP-dažas hibridines kompozitines dangas.

Kietos būsenos GO buvo charakterizuotas rentgeno spindulių difrakcine analize (XRD), dinaminės šviesos sklaidos analize, Ramano spektroskopija bei Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių (FTIR) spektroskopija. Pagal analizių duomenis įvertintas GO dalelių dydis tirpale bei defektų kiekis. GO kompozitų suspensijos buvo analizuotos UV-Vis absorbcine, FTIR bei Ramano spektroskopinėmis analizėmis. GO-AuNP-dažas hibridinių kompozitų dangos buvo tirtos naudojant Ramano spektroskopinę analizę. FTIR bei Ramano spektruose identifikuotos specifinių vibracijų smailės bei jų santykiniai poslinkiai. Įvertintas paviršiaus sustiprintos Ramano sklaidos (SERS) efektas išdžiovintose GO nanokompozitų suspensijose bei hibridinių nanokompozitų dangose.

SUMMARY

VILNIUS UNIVERSITY
FACULTY OF CHEMISTRY AND GEOSCIENCES

DOMANTAS ŽITKAUSKAS

Properties of Carbon Nanostructures and Their Coatings and Applications for Surface Enhanced Raman Spectroscopy

Graphene and its derivatives have an increasing applications in Raman spectroscopy due to its unique optical and electromagnetic properties. This work focuses on graphene oxide (GO) and dye composite properties and their application to Raman spectrometry.

Graphene oxide was prepared by exfoliating graphite oxide. The synthesis of graphite oxide was performed by Hummers and modified Hummers methods. The aqueous composite suspensions were produced by combining GO and an organic dye – crystal violet (CV) or Congo red (CR). The composite coatings were prepared by filtering these suspensions through a polycarbonate (PC) membrane filter. The gold nanoparticles (AuNP; 9.38 nm in diameter) synthesized in the laboratory were precipitated onto the composite coatings, and formed GO-AuNP-dye hybrid composite coatings.

The powder of GO was characterized using X-ray diffraction analysis (XRD), dynamic light scattering analysis (DLS), Fourier transformation infrared (FTIR) spectroscopy and Raman spectroscopy. GO particle size in a colloidal solution and defectivity were thus determined. The aqueous GO composite suspensions were analysed using UV-Vis absorption analysis, FTIR spectroscopy and Raman spectroscopy. The hybrid Go-AuNP-dye composite coatings were analyzed using Raman spectroscopy. The spectra (FTIR and Raman) of coatings were analysed and specific vibration peaks and their relative shifts were identified. Based on the obtained results, the effect of Surface enhanced Raman scattering (SERS) in dried GO composite suspensions and hybrid composite coatings was assessed.