



VILNIAUS UNIVERSITETAS
CHEMIJOS IR GEOMOKSLŲ FAKULTETAS
CHEMIJOS INSTITUTAS
NEORGANINĖS CHEMIJOS KATEDRA

Rūta Aukštakojytė
Chemijos programa
Magistro baigiamasis darbas

GRAFITO OKSIDO TERMINĖS REDUKCIJOS REAKCIJOS
KINETIKOS IR SUSIDARANČIŲ PRODUKTŲ TYRIMAS

Darbo vadovė
asist. dr. Justina Gaidukevič

(leidimas ginti, data, parašas)

Darbo įteikimo data _____
Registracijos Nr. _____

Vilnius 2020

TURINYS

ĮVADAS.....	3
SANTRUMPOS	5
1. LITERATŪROS APŽVALGA	6
1.1. Terminė grafito oksido redukcija.....	6
1.1.1. Terminės GO redukcijos sąlygos.....	8
1.1.2. Termiškai redukuoto GO panaudojimo galimybės.....	9
1.2. GO terminis skilimas	10
1.2.1. GO terminio skilimo mechanizmas	10
1.2.2. GO skilimo termochemija ir kinetika	11
2. METODINĖ DALIS.....	15
2.1. Naudotos medžiagos	15
2.2. Naudota aparatūra.....	15
2.3. Darbo metodika	15
2.3.1. Grafito oksido mėginių sintezė.....	15
2.3.2. Terminė HGO / CrGO, malono rūgšties ir fosforo pentoksido mišinio redukcija	17
2.3.3. Termiškai redukuotų mėginių charakterizavimas.....	17
2.3.4. Skilimo reakcijos kinetikos parametrų nustatymas	19
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	21
3.1. Termiškai redukuotų HGO / CrGO, malono rūgšties ir P ₂ O ₅ mišinių struktūrinė analizė .	21
3.1.1. Rentgenodifrakcinė analizė	21
3.1.2. Fourier transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopijos tyrimas	23
3.1.3. Raman sklaidos spektroskopijos tyrimas	26
3.1.4. Skenuojančios elektroninės mikroskopijos tyrimas.....	29
3.1.5. Elektrinio laidumo nustatymas	29
3.1.6. Peršvietimo elektroninės mikroskopijos tyrimas.....	31
3.2. Grafito oksido terminio skilimo kinetinė analizė	32
IŠVADOS.....	37
LITERATŪROS ŠALTINIAI	38
SANTRAUKA.....	42
SUMMARY	43

IVADAS

Pirmą kartą grafeno monosluoksnis buvo atskirtas lipnios juostelės metodu 2004 metais. Ištyrus jo charakteristikas, buvo nustatyta, kad dėl anglies sp^2 hibridizacijos plokštumos ši anglies alotropinė atmaina įgyja reikšmingų privalumų, lyginant su kitomis egzistuojančiomis medžiagomis [1]. Grafenas turi didelį paviršiaus plotą, nėra pralaidus dujoms bei yra apie 100 kartų stipresnis už plieną. Jo terminis laidumas siekia 5000 W/(mK) ir dvigubai viršija deimanto terminį laidumą. Be to, šiame monosluoksnyje elektronai juda 10 kartų greičiau nei silicyje [2]. Dėl išskirtinių fizikocheminių savybių, grafenas gali būti naudojamas našiuose elektronikos bei vandens valymo įrenginiuose, optoelektronikoje, fotodetektoriu, katalizatorių ar antikoroziųjų paviršių gamyboje. Taip pat atsižvelgiant į didėjančius aplinkosauginius iššūkius bei aplinkos užterštumą, ši anglinė medžiaga gali būti pritaikoma, kuriant pigius, bemetalius, nekenksmingus aplinkai bei neprarandančius aktyvumo, veikiant kitoms medžiagoms, elektrodus. Tokios elektrodinės medžiagos yra reikalingos inovatyvių ličio jonų baterijų, superkondensatorių, saulės bei kuro elementų kūrimui [3,4].

Vienas iš perspektyviausių metodų pigiai, greitai ir masinei grafeno sintezei yra terminė grafito oksido (GO) redukcija. Šis sintezės metodas yra nekenksmingas aplinkai, o gaunami produktai yra didelio paviršiaus ploto. Nepaisant to, terminės redukcijos metu dėl intensyvaus vandens molekulių garavimo, deguoninių grupių skilimo, CO ir CO₂ dujų susidarymo, redukuoto grafito oksido lakštas fragmentuojasi, sukuriama tiek taškiniai, tiek topologiniai defektai anglinės medžiagos paviršiuje. Dėl šių priežasčių sumažinamas produkto elektrinis laidumas bei potencialios pritaikymo galimybės aukščiau minėtose srityse [1]. Be to, grafito oksido terminio skilimo metu išskiriamas didelis šilumos kiekis, sintezė yra sunkiai kontroliuojama bei reikalauja daug energijos sąnaudų [5]. Todėl svarbu sukurti ar modifikuoti jau egzistuojančius terminės redukcijos metodus, kurie leistų ne tik gauti didelius produkto kiekius, atkuriant anglies sp^2 hibridizacijos struktūrą, bet ir užtikrintų saugų sintezės proceso valdymą.

Šio magistrinio darbo tikslas buvo termiškai redukuoti grafito oksido mėginius su priedais, įvertinti gautų produktų struktūros pokyčius ir defektiškumą bei atlikti grafito oksido terminio skilimo reakcijos kinetikos tyrimą. Siekiant įgyvendinti darbo tikslą, buvo iškelti šie uždaviniai:

1. Susintetinti ir charakterizuoti GO mėginius;
2. Atlikti terminę GO produktų redukciją, panaudojant malono rūgšties ir fosforo pentoksido mišinį;
3. Ištirti termiškai paveiktų GO mėginių struktūros pokyčius;
4. Atlikti GO terminio skilimo reakcijos kinetinių parametrų skaičiavimus.

Stendinių pranešimų konferencijose tezės:

1. Rūta Aukštakojytė, Justina Gaidukevič, Jurgis Barkauskas, Malonic Acid Assisted Reduction of Graphite Oxide: Structural Characterisation, Lithuanian Chemists Conference „Chemistry and Chemical Technology”, Vilnius, Lietuva, gegužės 16 d., 2019;
2. Rūta Aukštakojytė, Justina Gaidukevič, Jurgis Barkauskas, Thermal Reduction of Graphite Oxide in the Presence of Malonic Acid, 62ND International Conference for Students of Physics and Natural Sciences „Open Readings 2019“, Vilnius, Lietuva, kovo 19–22 d., 2019.

Projektai:

1. Dalis magistro darbo rezultatų buvo gauti, vykdant projektą bendrai finansuotą iš Europos socialinio fondo lėšų (projekto Nr. 09.3.3-LMT-K-712-16-0154) pagal dotacijos sutartį su Lietuvos mokslo taryba (LMTLT).

Stipendijos:

1. 2019–2020 m. m. rudens semestre gauta Vilniaus universiteto Chemijos ir geomokslų fakulteto vardinė stipendija, skirta dalyvauti tarptautinėje Baltijos šalių konferencijoje „Functional Materials and Nanotechnologies 2020“, kuri vyks 2020 m. lapkričio 3 d. Vilniuje (Lietuva).

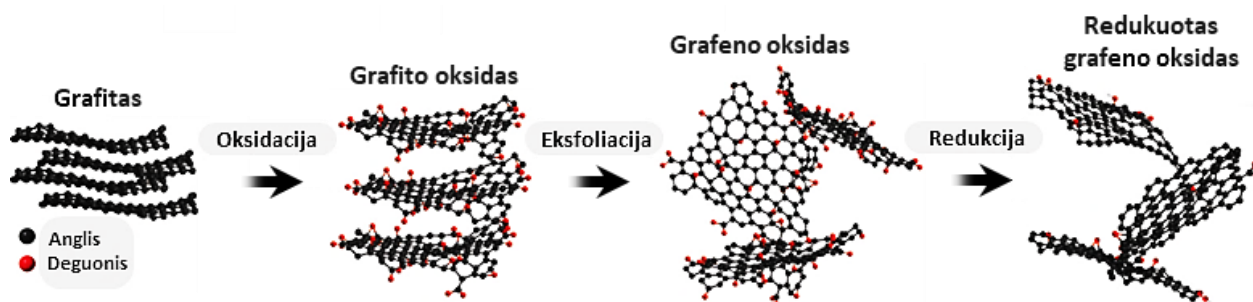
SANTRUMPOS

2D – Raman sklaidos G modos virštonis;
2D' – Raman sklaidos D' modos virštonis;
D – Raman sklaidos moda, charakterizuojanti aromatinių žiedų simetrinius virpesius;
 d_{001} – atstumas tarp (001) plokštumų;
 d_{002} – atstumas tarp (002) plokštumų;
DSC – diferencinė skenuojanti kalorimetrija;
 E_a – aktyvacijos energija;
FEA – baigtinių elementų analizė (*angl.* Finite Element Analysis);
FTIR – Fourier transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija;
FWHM – plotis pusės maksimalaus aukščio;
G – Raman sklaidos moda, apibūdinanti anglies dvigubųjų ryšių simetrinius virpesius;
GO – grafito oksidas;
I – srovės stipris;
n – reakcijos laipsnis;
m – tiesės krypties koeficientas;
R – laidininko varža;
rGO – redukuotas grafito oksidas;
S3 – Raman sklaidos kombinacinės D ir G smailių modos virštonis;
SAED – pasirinktos vietos elektronų difrakcija;
SEM – skenuojančioji elektroninė mikroskopija;
SW – Stone-Wales defektai;
 T_m – DSC smailės maksimali temperatūros vertė;
T – absoliuti temperatūra;
t – laikas;
TEM – peršvietimo elektroninė mikroskopija;
TGA – termogravimetrinė analizė;
TNT – 2,4,6-trinitrotoluenas;
U – įtampa;
XPS – Rentgeno fotoelektroninė spektroskopija;
XRD – rentgenodifrakcinė analizė;
Z – priešeksponentinis faktorius Arrhenius lygtyje;
 α – sureagavusios frakcijos dalis;
 β – temperatūros kėlimo greitis;
 λ – bangos ilgis;
 σ – elektrinis laidumas;
 ΔH – entalpija;
 ρ_b – piltinis tankis.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Terminė grafito oksido redukcija

Šiandien didelio paviršiaus ploto, mažai defektų turintį grafeną galima gauti inovatyviais cheminio garų nusodinimo, epitaksinio sluoksnio auginimo bei anglinių nanovamzdelių atidarymo metodais. Tačiau šie būdai turi nemažai trūkumų, siekiant sintezės techniką pritaikyti industrijoje, kadangi gaunama maža grafeno išeiga, naudojama sudėtinga ir brangi aparatūra bei yra neišvengiamos komplikotos produkto gryninimo ir perkėlimo ant kitų substratų operacijos [6,7]. Literatūroje teigiama, kad GO redukcija yra vienas iš perspektyviausių būdų pigiai ir greitai pramoninei grafeno gamybai [8]. GO yra nestechiometrinis junginys, gaunamas veikiant sluoksnuotos struktūros grafitą stipriomis mineralinėmis rūgštimis ir oksiduojančiais reagentais (pvz.: KClO_3 , HNO_3 , H_2SO_4) [5]. Dėl grafeno lakšto paviršiuje ir briaunose oksidacijos metu prisijungusių deguoninių funkcinių grupių (hidroksi-, epoksi-, karbonil-, karboksigrupės, esteriai, laktonai ir ketonai) GO tampa izoliatoriumi [9]. Tačiau naudojant terminės, cheminės, elektrocheminės, solvoterminės, hidroterminės, mikrobangų ar lazerio spinduliuotės redukcijos technikas, gali būti keičiamas sp^2 ir sp^3 hibridizacijos anglies atomų santykis GO struktūroje ir pasiekiami puslaidininkiams ar grafeninėms medžiagoms būdinga draustinės juostos vertė [9]. Terminė GO redukcija įgyja nemažai privalumų, lyginant su kitais redukcijos metodais [10]. Šis sintezės būdas yra paprastas, greitas, tvarus bei gali būti pritaikytas pramoninei grafeno gamybai. Taip pat kaitinant vienu metu įvyksta tiek eksfoliacija, tiek redukcija, todėl nereikalingi papildomi sonifikavimo procesai kaip, pavyzdžiui, GO redukcijų, vykdomų tirpale, atveju [11]. Be to, terminėje eksfoliacijoje nenaudojami tirpikliai, pasiekiamas daug didesnis GO redukcijos laipsnis, efektyviau atkuriami sp^2 anglies hibridizacijos atomai ir pagerinamos elektrinės savybės nei cheminiais redukcijos metodais.

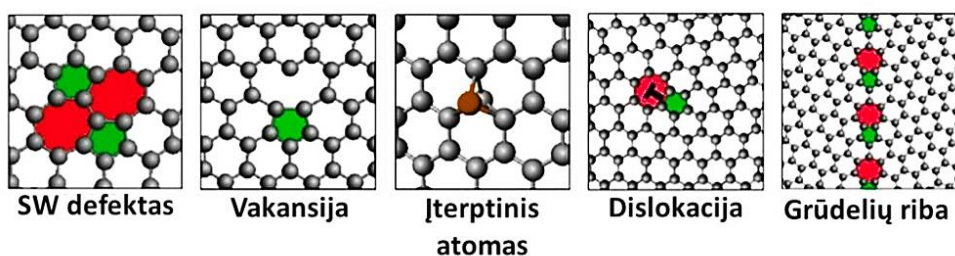


1 pav. Grafito oksido eksfoliacijos ir redukcijos schema.

Terminė GO redukcija gali būti apibrėžiama kaip disproporcionavimo reakcija, kurios metu susidaro redukuota (rGO) ir oksiduota (CO , CO_2) anglies formos [12]. Eksperimentiniai duomenys rodo, kad eksfoliacija (grafeno lakštų atsiskyrimas) įvyksta tada, kai GO deguoninių funkcinių grupių skilimo greitis viršija išsiskyrusių dujų difuzijos greitį. Dėl tuo metu susidariusio didelio dujų slėgio nutraukiami van der Valso ryšiai ir gaunami redukuoti GO monosluoksniai [5]. Grafito oksido eksfoliacijos ir redukcijos procesas pavaizduotas 1 paveiksle.

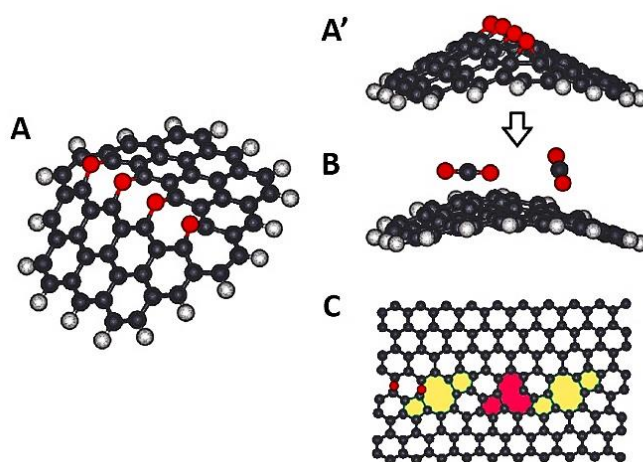
Pagrindinis šių dienų terminės redukcijos iššūkis, su kuriuo susiduria mokslininkų grupės, yra termiškai redukuoto GO defektiškumo panaikinimas [5]. Grafito oksidacijos bei terminės GO redukcijos metu bazinėje grafeno lakšto plokštumoje neišvengiamai sukuriama taškiniai (vakansijos, įterptiniai atomai, Stone-Wales (SW) defektai), linijiniai (dislokacijos, grūdelių ribos) ir sp^3 -defektai

(2 paveikslas) [1,13]. Nuo jų koncentracijos ir prigimties labai priklauso susintetinto produkto charakteristikos [5]. Defektai ypač didelę įtaką daro grafeno elektroninėms savybėms, kadangi jie keičia ryšio ilgį tarp anglies atomų bei s ir p orbitalių hibridizaciją. Dėl tokių struktūrinių deformacijų pakinta elektroninių bangų sklaida bei elektronų trajektorija, todėl sumažėja grafeno elektronų mobilumas bei elektrinis laidumas. FEA modeliavimo tyrimai parodė, kad SW defektai, esantys mažesniu nei 2 nm atstumu vienas nuo kito, taip pat gali stipriai paveikti ir mechaninį šios anglinės medžiagos stiprumą ir sumažinti Young'o modulio vertę. Be to, (1, 0) dislokacijos gali suformuoti grūdelių ribas, dėl kurių termiškai redukuoto GO lakštai tampa raukšlėti [1,13].



2 pav. Grafeno struktūroje susidarantys defektai [13].

Vienas iš defektų formavimosi kelių grafito oksidacijoje ir terminėje GO redukcijoje yra vaizduojamas 3 paveiksle. Pirmiausiai, oksiduojant grafitą, prie jo lakšto prisijungusios epoksigrupės išgaubia grafeno plokštumą. Redukcijos metu šios grupės, atskildamos anglies monoksido ir dioksido pavidalu, sukuria vakansijas ir topologinius defektus grafeno monosluoksnyje. Tuo tarpu dvi monovakansijos gali susijungti į kelias ir sukurti 5-8-5 (dviejų anglies pentagonų ir oktagono) defektą [14]. Dažniausiai rGO struktūroje yra sutinkami SW defektai, kadangi jų formavimosi energija yra pati mažiausia $\sim 4,9$ eV. Jie susidaro netaisyklingai susijungus anglies atomams ir nekintant anglies atomų bei tarp jų esančių ryšių skaičiui [1]. Kuo daugiau tokių struktūrinių pakitimų sukuriama grafeno plokštumoje, tuo labiau suardoma π -konjuguotų ryšių sistema. Tai neigiamai paveikia mechanines, termines, elektrines bei optines junginio savybes [11,13]. Todėl svarbu tinkamai kontroliuoti ir optimizuoti terminės redukcijos proceso sąlygas bei ieškoti kitų alternatyvų, norint efektyviai pašalinti defektus rGO lakšto paviršiuje.



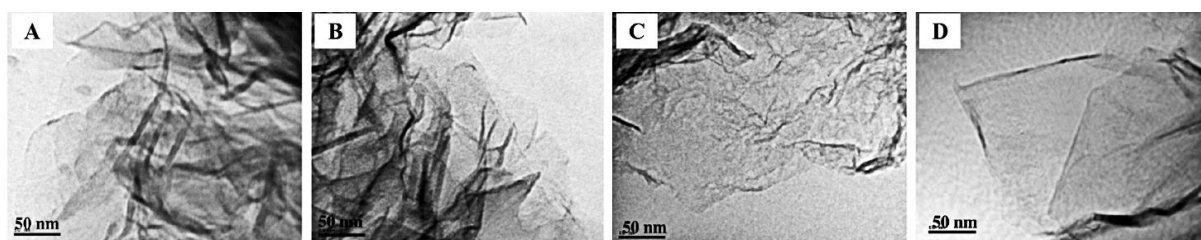
3 pav. Termiškai redukuoto GO struktūra: A, A' – grafito oksidacijos metu grafeno lakšto paviršiuje prisijungę linijiniai epoksigrupių klasteriai; B – epoksigrupių skilimas; C – 5-8-5 defektas [14].

1.1.1. Terminės GO redukcijos sąlygos

Termiškai redukuoto GO kokybė, sukuriamų defektų kiekis, C/O atomų santykis priklauso nuo parinktos sintezės atmosferos, temperatūros, slėgio bei naudojamo GO oksidacijos laipsnio. Redukcijos sąlygų parinkimas taip pat lemia gauto produkto morfologiją bei sluoksnių skaičių.

Literatūroje teigiama, kad grafito oksidas gali būti termiškai redukuojamas ore, vakuume, inertinėje (N₂, Ar, He) ar redukuojančioje atmosferoje [30, 31]. Atlikti tyrimai rodo, kad vandenilio dujų naudojimas padeda pasiekti didesnę grafeno C/O santykio vertę, nei naudojant vien tik gryną argoną. Šis GO redukcijos efektyvumo padidėjimas grindžiamas tuo, kad Ar atmosferoje deguoninės funkcinės grupės pašalinamos vandens, CO ir CO₂ dujų pavidalu, o esant H₂ – hidroksigrupės, reaguodamos su vandenilio dujomis, sudaro tik H₂O molekules. Todėl sumažinama anglies atomų pašalinimo iš grafeno lakšto tikimybė, susidarant vakansijoms [17]. Taip pat GO redukcija gali būti vykdoma ir NH₃ atmosferoje, tačiau šiuo būdu yra gaunamas grafenas, legiruotas azoto atomais [18]. Nors produktas susintetinamas su priemaišomis, tačiau tokia lakšto modifikacija gali pagerinti redukuoto GO elektrinį laidumą bei katalizinį aktyvumą, kadangi azoto elektroninė struktūra mažai skiriasi nuo anglies atomo [19].

Termiškai susintetinto grafeno elementinė sudėtis priklauso ne tik nuo parinktos atmosferos, bet ir nuo temperatūros. Visos deguoninės funkcinės grupės pasižymi skirtingu terminiu stabilumu [20]. Todėl temperatūros pasirinkimas daro ypač didelę įtaką grafeno C/O santykio vertei. Pavyzdžiui, esant didesnei nei 750 °C temperatūrai, C/O santykis gali kisti nuo 2 iki 13. Tačiau redukciją, atliekant iki 500 °C temperatūros, didžiausias C/O santykis galėtų būti pasiekiamas tik iki 7 [16]. Dažniausiai terminės redukcijos metodu gauto grafeno lakštai dėl CO ir CO₂ išsiskyrimo yra raukšlėti, atsitiktinai išsidėstę daugiasluksniai. Tačiau ispanų mokslininkės C. Botas su grupe atlikti TEM, XPS ir Raman spektroskopijos tyrimai parodė, kad 2000 ir 2400 °C temperatūrose yra gaunami kokybiški grafeno monosluksniai, kurių C/O vertės atitinkamai yra 35,1 ir 39,8. Taip pat nustatyta, kad 1000 °C yra kritinė redukcijos temperatūra, kuriai esant gautas grafenas turi < 2 % deguonies ir 82,5 % sp² hibridizacijos anglies atomų. Akivaizdūs skirtingose redukcijos temperatūrose susintintų produktų pokyčiai pateikiami 4 paveiksle pavaizduotose peršvietimo elektroninės mikroskopijos paveiksluose [21]. Aukštos temperatūros naudą geresnių grafeno savybių gavimui patvirtina ir kitas ispanų mokslininkų atliktas terminės redukcijos tyrimas. Jo metu buvo vykdomas dviejų žingsnių atkaitinimo procesas: iš pradžių GO redukuotas 1500 °C temperatūroje, norint pašalinti visas deguonines funkcines grupes, o vėliau atkaitinamas 1800–2700 °C temperatūroje, siekiant panaikinti vakansijas ir sujungti grafeno lakštus į vieną išsistą sluoksnį [22]. Šios sintezės metu buvo gautas produktas, kurio elektrinio laidumo vertė siekė net 5770 S/cm. Tačiau sėkmingai redukuoti GO įmanoma ne tik aukštose, bet ir žemose temperatūrose (apie 300 °C), sudarius aukštą vakuumą, kadangi tuomet yra padidinama mechaninė varomoji jėga – aplinkos ir vidinio slėgių skirtumas – kuris leidžia efektyviau atskirti grafeno lakštus [12].



4 pav. A – 400 °C, B – 800 °C, C – 1000 °C, D – 2000 °C temperatūrose redukuotų GO mėginių TEM vaizdai [21].

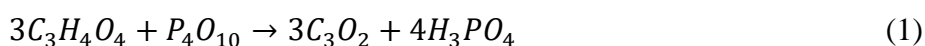
Nors naudojama redukcijos temperatūra ir atmosfera daro didžiausią įtaką rGO sudėčiai, tačiau nuo naudojamo grafito oksido taip pat priklauso gauto produkto struktūra. GO gali būti susintetintas įvairiais cheminiais metodais. Iš jų populiariausi yra Brodie, Staudenmaier, Hummers ir jo modifikacijos [23]. Kiekvienu skirtingu sintezės būdu gautas GO turi skirtingą deguoninių funkcinių grupių ir defektų kiekį, morfologiją bei elementinę sudėtį [11]. Tačiau terminės redukcijos efektyvumas priklauso nuo pasiekto GO oksidacijos laipsnio. Kuo jis didesnis, tuo sintezė našesnė. Iš minėtų grafito oksidacijos metodų, produktas su mažiausiu C/O santykiu gaunamas, atliekant sintezę pagal modifikuotą Hummers metodiką [5].

Terminiškai redukuojant GO bei naudojant anglies šaltinius, taip pat gali būti atstatoma π -konjuguotų ryšių sistema. Yra žinoma, kad kuo redukcija atliekama aukštesnėje temperatūroje, tuo vyksta efektyvesnė grafitizacija, dėl kurios atkuriami grafito būdinga struktūra. Tačiau Y. Liang su mokslininkų grupe atliko GO redukciją ne tik naudodami aukštą (1000 °C) temperatūrą, bet ir, įvedę į redukcijos sistemą acetilena, sukūrė skaidrias bei pasižyminčias puikiu elektriniu laidumu grafito elektrodines dangas. Šioje sintezėje C_2H_2 dujos atliko papildomo anglies šaltinio vaidmenį bei padidino grafitizaciją. Siekiant palyginti Ar ir C_2H_2 atmosferoje gautų redukuotų GO mėginių elektrines savybes, buvo išmatuotas produktų elektrinis laidumas. Tyrimas parodė, kad dėl acetileno panaudojimo redukuotų GO dangų elektrinio laidumo vertė išaugo virš 4 kartų (nuo 247 S/cm iki 1031 S/cm, atitinkamai Ar ir C_2H_2 atmosferoje). Todėl tikrai galima teigti, kad parenkant tinkamus anglies priedus, įmanoma efektyviau atkurti sp^2 hibridizacijos anglies atomus terminės GO redukcijos metu [24].



5 pav. Anglies suboksido struktūra.

Kitas iš anglies šaltinių terminėje grafito oksido redukcijoje galėtų būti anglies suboksidas. Tai linijinės struktūros, turintis keturis dvigubus ryšius, dujinis oksidas (5 paveikslas), kuriame anglies oksidacijos laipsnis yra +4/3. Anglies suboksidas lengvai reaguoja su deguonimi, sudarydamas anglies dioksidą, arba su vandeniu, suformuodamas malono rūgštį. Tačiau inertinėje aplinkoje C_3O_2 skyla iki anglies bei CO_2 (2 lygtis). Remiantis atliktais tyrimais su acetilenu, galima daryti prielaidą, kad anglies suboksido naudojimas terminėje GO redukcijoje taip pat galėtų pagerinti gaunamo produkto elektronines charakteristikas. Todėl remiantis 1906 m. vokiečių chemikų O. Diels ir B. Wolf atlikta C_3O_2 sinteze žemose temperatūrose (1 lygtis) [25], šiame darbe pirmą kartą buvo išbandyta terminė GO, malono rūgšties ir fosforo pentoksido mišinio redukcija.



1.1.2. Terminiškai redukuoto GO panaudojimo galimybės

Terminės redukcijos metu dažniausiai gaunami 2–7 sluoksnių rGO lakštai, pasižymintys dideliu porėtumu, savituoju paviršiaus plotu bei elektriniu laidumu. Todėl tokie grafeniniai dariniai yra naudojami superkondensatorių, ličio jonų baterijų, kuro ar saulės elementų bei biojutiklių elektrodinių medžiagų kūrime [26]. Pavyzdžiui, terminiškai redukuotas grafito oksidas buvo panaudotas, kuriant amperometrinių biojutiklių, skirtą nustatyti D-fruktozę. rGO elektrodo membrana

pasižymėjo daugiau nei 20 kartų didesniu jautrumu ($14,5 \mu\text{A}/\text{mM}\cdot\text{cm}^2$) nei grafitas ($0,7 \mu\text{A}/\text{mM}\cdot\text{cm}^2$) [27]. Taip pat S. Mao su mokslininkų grupe sukonstravo jautrų imonoglobulinui biosensorių, panaudodamas rGO lakštus, modifikuotus aukso nanodalelėmis [28]. Chemikas A. Ensafi funkcionalizavęs rGO paviršių polimelamino formaldehidu sukūrė anglinius nanokompozitus, kuriuos pritaikė superkondensatorių elektrodų kūrime. Naujai susintetintos medžiagos pasižymėjo 2271 F/g savitąja talpa, esant 1,0 A/g srovės tankiui [29]. Termiškai redukuotas GO taip pat gali būti naudojamas kaip adsorbentas vandens valymo įrenginiuose. 2020 metais buvo atliktas termiškai gauto rGO adsorbcijos tyrimas, panaudojant vieną iš populiariausių sintetinių maistingų dažų – saulėlydžio geltonąjį FCF (E110). Rezultatai parodė, kad rGO pasižymi didesne adsorbcijos talpa nei aktyvinta anglis [30].

1.2. GO terminis skilimas

Dėl didelio šilumos kiekio išsiskiriančio skilimo metu GO yra priskiriamas energetinių medžiagų, tokių kaip amonio nitratas, nitroglicerinas, 2,4,6-trinitrotoluenas (TNT), oktogenas, nitroceliuliozė ir kt., klasei [12]. Tokie junginiai pasižymi savybe, esant išoriniam stimului (šilumai ar elektros srovei), labai greitai paversti didelius cheminės potencinės energijos kiekius į kinetinę energiją, sukeldami detonaciją arba deflagaciją. 2013 m. įmonėje „West Fertilizer Company“ (Teksasas, JAV) įvykę amonio nitrato bei 2015 m. sandėlyje „Port of Tianjin“ (Tianjin, Kinija) nitroceliuliozės sproginiai primena apie netinkamo energetinių medžiagų laikymo ir sandėliavimo sukeltus padarinius, nusinešusius kelis šimtus gyvybių [31]. GO terminio skilimo metu išsiskiria nuo 40 iki 60 % dujų, o didėjant GO masei, didėja ir masės bei šilumos perdavimo apribojimai, lemiantys mėginio nekontroliuojamą savaiminį įkaitimą ir galiausiai – sproginą [32]. Todėl siekiant tiek saugiai pritaikyti GO terminės redukcijos metodą pramonėje, tiek sumažinti struktūrinius defektus labai svarbu suprasti šios nekontroliuojamos egzoterminės reakcijos vyksmą, kinetikos ir termochemijos aspektus.

1.2.1. GO terminio skilimo mechanizmas

1975 metais A. Martin-Rodriguez su mokslininkų grupe, atlikę termogravimetrinę ir diferencinę terminę analizę, pirmą kartą nustatė, kad grafito oksido skilimas sudarytas iš trijų pagrindinių etapų:

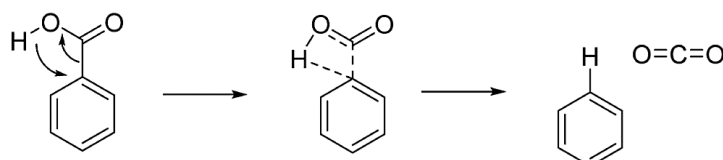
- 1) endoterminė stadija, garuojant vandens molekulems $80\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje;
- 2) egzoterminė stadija, GO skylant iki CO, CO₂ ir H₂O $200\text{--}240\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje;
- 3) vidinis GO degimas, esant deguonies, virš $530\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūros [33].

Bendru atveju GO skilimas yra aprašomas pagal 3 lygtį [32], tačiau skilimo mechanizmas yra daug sudėtingesnis procesas dėl vykstančio vandens garavimo, deguoninių grupių skilimo ir grafeno lakšto bazinės plokštumos suirimo [16]. Atlikta daug tyrimų bei matematinių modeliavimų, siekiant tiksliai paaiškinti skilimo vyksmą, tačiau vieninga nuomonė vis dar nėra priimta.



Čekų chemiko Z. Sofer vadovaujama grupė, siekdama paaiškinti GO terminės redukcijos mechanizmą, Hummers metodu gautą grafito oksidą pažymėjo deuteriu. Šiam tikslui GO buvo veikiamas ultragarsu ir mirkomas deuterio okside. Nustatyta, kad po šios procedūros ²H daugiausiai

pakeitė vandenilį rūgštinėse deguoninėse funkcinėse grupėse, esančiose GO lakšto briaunose. Atlikus GO redukciją ir gautame mėginyje aptikus deuterį, pasiūlyta, kad kaitinant karboksigrupės skilo iki CO₂ ir deuterio radikalo, kuris prisijungė prie grafeno lakšto kraštų. Šis mechanizmas vaizduojamas 6 paveiksle. Mokslininkai dujų chromatografijos – masių spektrometrijos metodu taip pat ištyrė, kad pagrindiniai produktai, susidarę eksfoliacijos metu, yra benzenas, toluenas, naftalenas, fenantrenas ir antracenas. Tačiau pažymi, kad tik trys pirmieji junginiai turėjo vandenilį pakeistą deuterio atomu. Tikėtina, kad GO eksfoliacija prasidėjo dekarboksilinimu ir dehidrinimu, o skylant grafeno lakšto plokštumai vėliau susidarė benzenas ir kitos aromatinės struktūros. Ši mokslininkų grupė padarė išvadą, kad dėl plataus junginių susidarymo spektro GO skilimo mechanizmas yra radikalinis [34].



6 pav. Karboksigrupės skilimo mechanizmas [34].

Kita mokslininkų grupė išnagrinėjusi GO deguoninių funkcinų grupių skilimą IR spektroskopijos metodu, taip pat pasiūlė, kad GO terminio skilimo mechanizmas yra radikalinis. Manoma, kad interkaliuotas vanduo tarp GO lakštų inicijuoja hidroksilo (OH[•]) ir oksonio (H₃O[•]) radikalų formavimąsi, kurie sukuria hidroperoksilo (HO₂[•]) radikalus aukštesnėse temperatūrose. Tuo tarpu peroksidai, hidroperoksidai sukuria O₂, H₂O ir H₂O₂ molekules, kurios taip pat skatina radikalinių reakcijų vyksmą. Susidarę radikalai gali reaguoti su -COOH ir -OH grupėmis (OH[•] + COOH = CO₂ + H₂O[•] ir OH[•] + OH = H₂O + H[•]), o vandens molekulės gali sąveikauti tiek su grafeno lakšto plokštumoje, tiek kraštuose esančiomis deguoninėmis funkcinėmis grupėmis arba katalizuoti kondensacijos reakcijas [35].

Mokslininko M. Acik publikacijoje analizuojami redukuotų GO produktų, gautų deguonies ir azoto atmosferose, XPS, FTIR, Raman spektroskopijos ir sorbcijos tyrimų rezultatai. Nustatyta, kad GO terminės eksfoliacijos žingsniai galėtų būti tokie:

1) 100–150 °C temperatūroje tarp grafito oksido lakštų interkaliavęs vanduo atskykla ir veikia kaip iniciatorius, sukurdamas laisvuosius deguonį turinčius radikalus, kurie sukelia tolimesnes radikalines reakcijas.

2) a) O₂ atmosfera. 200–500 °C temperatūroje bazinėje grafeno oksido plokštumoje sukuriama defektai, formuojasi epoksidai, o lakšto kraštuose prisijungia karboksigrupės. Taip pat dėl deguonies anglies tinkle atidaromi šešianariai žiedai, todėl sp³ hibridizacijos anglies atomų skaičius išauga.

b) N₂ atmosfera. Redukcija vyksta lėčiau, kadangi O₂ atmosferoje GO suskyla 700 °C temperatūroje, o N₂ atmosferoje – 20 % rGO išlieka, esant net 1000 °C temperatūrai. Deguoninės funkcinės grupės esančios tiek bazinėje plokštumoje, tiek kraštuose skyla iki CO₂ ir CO. Eksfoliacijos metu atkuriamas sp² anglies hibridizacijos struktūra [35].

1.2.2. GO skilimo termochemija ir kinetika

Kinetinių parametų nustatymas suteikia naudingos informacijos apie medžiagų skilimo mechanizmus. Terminė analizė suteikia informaciją apie medžiagų stabilumą, sudėtį, virsmų temperatūrą, šiluminį plėtimąsi bei oksidacinį stabilumą [36]. Publikacijose daugiausiai tyrinėjami GO egzotermio skilimo termocheminiai ir kinetiniai parametrai gauti, remiantis diferencinės

skenuojančios kalorimetrijos (DSC) rezultatais [31]. GO skilimo reakcijos laipsniui ir aktyvacijos energijai įvertinti gali būti naudojami n-tojo laipsnio Kissinger, Ozawa bei Borchardt-Daniels modeliai. Šie modeliai gali būti pritaikomi naudojant tik DSC duomenis. Juos aprašančios lygtys pateikiamos 1 lentelėje.

1 lentelė. n-tojo laipsnio lygtys.

Modelis	Lygtis	
Kissinger	$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \ln\left(\frac{ZR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT_m}$	(4)
Ozawa	$\ln(\beta) = constant - 1,052\left(\frac{E_a}{RT_m}\right)$	(5)
Borchardt-Daniels	$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln(k(T)) + n \ln(1 - \alpha)$	(6)

Borchardt-Daniels modelis. Dėl savo paprastumo Borchardt-Daniels yra dažniausiai naudojamas metodas, siekiant charakterizuoti skilimo reakcijos kinetinius parametrus. Tačiau jis tinkamas nustatyti tik *egzoterminių* reakcijų aktyvacijos energiją E_a , priešeksponentinį faktorių Z bei reakcijos laipsnį n . Šį modelį galima naudoti tik reakcijoms, kurių $n \leq 2$. Borchardt-Daniels lygtis (6) nurodo reakcijos greičio priklausomybę nuo medžiagos kiekio esamu momentu, kur da/dt – reakcijos greitis (min^{-1}), α – sureagavusios frakcijos dalis, $k(T)$ – greičio konstanta, esant temperatūrai T , (min^{-1}) ir n – reakcijos laipsnis. Nubrėžus logaritminę reakcijos greičio ($\ln(da/dt)$) priklausomybę nuo frakcijos dalies ($\ln(1 - \alpha)$), gaunama tiesinė priklausomybė, kurios krypties koeficientas yra lygus reakcijos laipsniui [37].

Panaudojant Arrhenius lygtį, galima įvertinti, kaip reakcijos greitis keičiasi nuo temperatūros:

$$k(T) = Z e^{\frac{-E_a}{RT}}, \quad (7)$$

kur Z – priešeksponentinis faktorius Arrhenius lygtyje (min^{-1}), E_a – aktyvacijos energija (J/mol), T – absoliuti temperatūra (K), R – universalioji dujų konstanta ($8,3145 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$). 7 lygtį perrašius į logaritminę formą gaunama 8 lygtis, turinti tiesinę funkciją $y = mx + b$, kur $y = \ln(k(T))$, $m = E_a/R$, $x = 1/T$ ir $b = \ln(Z)$. Taigi, nubrėžus $\ln(k(T))$ priklausomybę nuo $1/T$ gaunama tiesė, kurios krypties koeficientas yra lygus E_a/R , o taškas kertantis y ašį lygus $\ln(Z)$ [37].

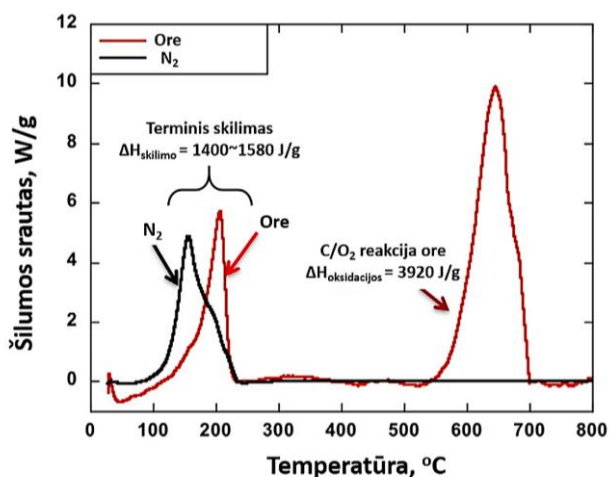
$$\ln(k(T)) = \ln(Z) - \frac{E_a}{RT} \quad (8)$$

Ozawa modelis. Jis naudojamas energetinių medžiagų kinetikos parametrų įvertinimui. Modelis remiasi tuo, kad reakcijos greitis, esant pastoviai konversijai, yra temperatūros funkcija. Šiame metode reikia atlikti eksperimentų seriją, naudojant DSC įrangą ir parenkant skirtingus temperatūros kėlimo greičius $\beta = dT/dt$. Pagal 5 lygtį, brėžiama $\ln(\beta)$ priklausomybė nuo $1/T_m$, kur T_m yra maksimali DSC kreivės temperatūros vertė (K). Gautos tiesės krypties koeficientas yra lygus $1,052 \cdot E_a/R$, kur E_a – aktyvacijos energija (J/mol), R – universalioji dujų konstanta ($\text{J/mol}\cdot\text{K}$) [38].

Kissinger modelis. Kissinger metodu galima įvertinti termiškai nestabilių medžiagų aktyvacijos energiją E_a , priešeksponentinį faktorių Z bei reakcijos laipsnį n . Jis dažnai naudojamas termiškai pavojingų medžiagų tyrimui, tačiau modelis tinkamas tik reakcijoms, kurių reakcijos laipsnis $0,5 < n$

< 4. Kissinger modelyje turi būti naudojami duomenys, gauti diferenciniu skenuojančiu kalorimetru, parinkus kelis temperatūros kėlimo greičius. 4-oji lygtis atitinka tiesinę funkciją $y = mx + b$, kur $y = \ln(\beta/T_m^2)$, $x = 1/T_m$, kur β – temperatūros kėlimo greitis (K/min), T_m – maksimali DSC smailės temperatūros vertė (K). Aktyvacijos energija E_a ir priešeksponentinis faktorius Z yra apskaičiuojami nubrėžus $\ln(\beta/T_m^2)$ vs. $1/T_m$ tiesinę priklausomybę, kurios krypties koeficientas (m) yra lygus E_a/R , o $b = \ln(ZR/E_a)$. Reakcijos tipas yra nustatomas pagal tiriamojo bandinio egzotermos formą, išmatavus laiką, kuriam esant pasiekiamas FWHM (t_{FWHM}) [39].

Qui, naudodamas Kissinger modelį, apskaičiavo grafito oksido terminio skilimo aktyvacijos energiją ($E_a = 142$ kJ/mol) bei nustatė, kad reakcijos laipsnis n yra lygus 0,7 [32]. Kitoje publikacijoje taip pat buvo atlikta kinetinė analizė pagal šį modelį, tačiau apskaičiuota aktyvacijos energija šiek tiek skiriasi ir yra lygi 167 kJ/mol [40]. Nagrinėjant GO kinetinius parametrus, didelis dėmesys taip pat yra skiriamas GO skilimo pradžios temperatūros (T_{onset}) analizei, kadangi ši vertė nurodo savaime plintančio skilimo pradžią ir apibrėžia maksimalią temperatūros vertę saugiam GO sandėliavimui ir naudojimui. Atlikti tyrimai rodo, kad T_{onset} vertės svyruoja nuo 150 iki 220 °C temperatūros. Tipinis GO terminio skilimo termocheminis pobūdis, esant 10 K/min temperatūros kėlimo greičiui, yra vaizduojamas 7 paveiksle [32]. Jame matyti, kad azoto atmosferoje GO skilimas prasideda žemesnėse temperatūrose ~ 100 °C, lyginant su ore kaitinto GO duomenimis. Be to, kaitinant grafito oksidą ore, DSC kreivėje ties ~ 550 °C temperatūra yra stebima ir antra egzoterminė smailė, žyminti tipinę defektuotų anglinių medžiagų, gautų žemose temperatūrose, oksidaciją. Šio proceso entalpijos vertė siekia 3902 J/g [32]. GO skilimo inertinėje aplinkoje ΔH gali svyruoti nuo 1400 iki 1700 J/g, kai tuo tarpu perspektyvių pramoninių energetinių medžiagų – benzoilo peroksido ir trinitrotolueno – entalpijos vertės atitinkamai siekia 1602 J/g ir 2305 J/g [12]. Toks GO skilimo reakcijos pobūdis yra neįprastas, kadangi deguoninėmis funkcinėmis grupėmis praturtintos organinės medžiagos, kaip, pavyzdžiui, anglis ar biomasė, pasižymi endoterminiu skilimu. Anglinių paviršių atkaitinimas taip pat įprastai yra endoterminis procesas, tačiau yra keletas išimčių – tai ozonizuoti fulerenai ir angliniai nanovamdeliai, oksiduoti $KMnO_4$. Atrodytų, kad bendra oksiduotų anglinių medžiagų, skylančių egzotermiškai, savybė yra tokia, kad didelį šilumos išsiskyrimą lemia susiformavę deguoniniai žiedai. Pavyzdžiui, ozonas suformuoja labai reaktingus ozonidų žiedus, o $KMnO_4$ sintetinėje organinėje chemijoje yra žinomas kaip epoksigrupių formavimo katalizatorius. GO, lyginant su oksiduotomis anglinėmis medžiagomis, taip pat išsiskiria labai reaktyvių epoksidinių grupių gausa. Todėl GO egzoterminio terminio skilimo prigimtis yra siejama su GO lakšto bazinėje plokštumoje esančiomis epoksigrupėmis [26].



7 pav. GO skilimo ore ir N₂ atmosferoje DSC kreivės [32].

Druskos ir redukuojantys agentai keičia grafito oksido šilumines savybes. Vykdam GO redukciją, esant KOH, yra sumažinama egzoterminio skilimo temperatūros vertė, kadangi OH⁻ jonai veikia kaip katalizatoriai ir pagreitina skilimo procesą. Qui su mokslininkų grupe atliko tyrimą, kurio metu paaiškėjo, kad atkaitinus GO ir 1 % masės KOH mišinį azoto atmosferoje skilimas įvyksta ties 128 °C temperatūra. Mokslininkai taip pat patvirtino, kad KOH katalizinis efektas GO terminei skilimo reakcijai vyksta dėl OH⁻, o ne dėl K⁺ jonų, kadangi K⁺ jonai katalizuoja tik rGO degimo reakciją ~ 500 °C temperatūroje. Be to, GO išdžiovinto rūgštinėje terpėje (pH = 2) DSC tyrimo rezultatai parodė, kad H⁺ jonai nepadidina terminio grafito oksido reakingumo. Atlikus GO su kitais skirtingais priedais (glutationu, citrinų rūgštimi, askorbo rūgštimi, trolaksu, hidrazinu ir LiAlH₄) DSC tyrimus, paaiškėjo, kad dalinė cheminė redukcija sumažina terminio skilimo entalpiją, tačiau padidina grafito oksido reakingumą, kadangi sumažinama T_{onset} temperatūros vertė [32].

Apibendrinant galima teigti, kad grafito oksido terminis skilimas yra sudėtingas procesas, kurio metu išsiskiria didelis šilumos kiekis. Todėl siekiant grafito oksido redukciją pritaikyti pramonėje, svarbu atlikti detalesnius kinetikos tyrimus ir apžvelgti, kokią įtaką daro įvairūs priedai šios anglinės medžiagos terminiam skilimui.

2. METODINĖ DALIS

2.1. Naudotos medžiagos

1. Grafitas, 99,5%, Merck KGaA, Vokietija;
2. H₂SO₄, 96 % an. gr., Eurochemicals, Lietuva;
3. K₂S₂O₈, ≥99,0 %, Sigma – Aldrich, JAV;
4. P₂O₅, 99 %, Carl Roth, Vokietija;
5. NaNO₃, 99,8 %, Chempur, Lenkija;
6. KMnO₄, 99,5 %, Chempur, Lenkija;
7. H₂O₂, 30 %, POCH, Lenkija;
8. HCl, 36–38 %, Chempur, Lenkija;
9. C₃H₄O₄, 99 %, Alfa Aesar, Vokietija;
10. CrO₃, 99 %, Scharlau, Ispanija.

2.2. Naudota aparatūra

1. Elektroninės svarstyklės ABJ 120-4M, KERN & Sohn GmbH, Vokietija;
2. Elektrinė kaitinimo plytelė SENCOR, Danija;
3. Magnetinė maišyklė C-MAG HS4, IKA, Vokietija;
4. pH-metras inoLab pH 730, Vokietija;
5. Vamzdinė krosnis COYA 0,25.1.1/12, Rusija;
6. Dujų srauto reguliavimo įranga OMEGA FMA5400/5500, Vokietija;
7. Rentgeno difraktometras Rigaku MiniFlex II, Japonija;
8. Fourier transformacijos infraraudonųjų spindulių spektrometras PerkinElmer, JAV;
9. Ramano spektrometras Renishaw inVia, Jungtinė Karalystė;
10. Terminės analizės įranga TGA STA 6000, PerkinElmer, JAV;
11. Skenuojantis elektroninis mikroskopas SU70, Japonija;
12. Magnetroninio dulkinimo įrenginys Q150T ES, Jungtinė Karalystė;
13. Celiuliozės hidrato žarna Nalo Cellulose (plotis 60 mm) Carl Roth GmbH, Vokietija;
14. Dviejų kanalų srovės, įtampos šaltinis-matuoklis Keithley 2601 Source Meter, JAV;
15. Peršvietimo elektroninis mikroskopas TECNAI G2 F20 X-TWIN, Olandija.

Duomenys apdoroti Microsoft Office Excel ir OriginPro programomis.

2.3. Darbo metodika

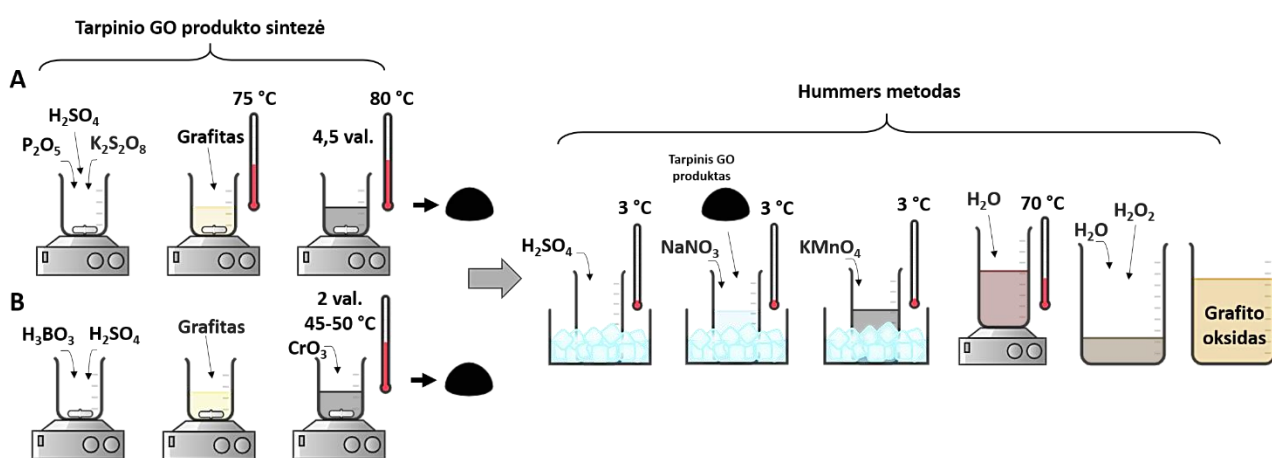
2.3.1. Grafito oksido mėginių sintezė

Baigiamojo darbo metu buvo susintetinti du skirtingi grafito oksido mėginiai: HGO ir CrGO, pagal šias sintezės metodikas (8 pav.):

1) **HGO sintezė.** Iš pradžių paruošiamas tarpinis GO produktas pagal literatūroje aprašytą metodiką [41]. Šiam tikslui 100 mL stiklinėje sumaišoma 24 mL konc. H₂SO₄, 5 g K₂S₂O₈ bei 5 g P₂O₅. Medžiagoms ištirpus, stiklinė su mišiniu pašildoma iki 75 °C. Pasiekus nurodytą temperatūrą, lėtai beriami 6 g grafito miltelių. Temperatūra palaikoma 75–80 °C intervale. Subėrus visą medžiagą, stiklinė toliau šildoma 80 °C temperatūroje 4,5 val. Tuomet mišinys atvėsinaamas iki kambario

temperatūros ir skiedžiamas 1,0 L dejonizuoto vandens 3,0 L stiklinėje. Susidaręs GO tarpinis produktas filtruojamas per Biuchnerio piltuvą, praplaunamas iki neutralios terpės dejonizuotu H₂O ir džiovinamas ore. Gautas mėginys toliau apdorojamas remiantis Hummers metodu [42]. Pagal nurodytą metodiką į 600 mL stiklinę įpilama 240 mL konc. H₂SO₄, stiklinė įstatoma į ledo vonią ir, maišant magnetine maišykle, atšaldoma iki 3 °C temperatūros. Tada lėtai beriami 3 g NaNO₃ ir išdžiovinto GO tarpinio produkto milteliai. Stebima, kad temperatūra išliktų stabili ties 3–4 °C. Po 10 min nusistovėjus temperatūrai, pradedama berti 30 g KMnO₄ miltelius 6 val. bėgyje. Svarbu, kad viso maišymo metu temperatūra nepakiltų virš 20 °C. Supylus visą KMnO₄ kiekį, stiklinė su mišiniu paliekama 3 paroms. Po nurodyto laiko mišinys, maišant magnetine maišykle, pakaitinamas iki 35 °C. Pasiėkus šią temperatūrą, per 1 val. supilama 246 mL dejonizuoto H₂O. Karšta suspensija laikoma 70 °C temperatūroje 15 min. Atlikus visas operacijas, suspensija praskiedžiama iki 840 mL 3,0 L stiklinėje. Po to lėtai supilama 20 mL konc. H₂O₂. Suspensijai nusistovėjus, gautos nuosėdos nufiltruojamos per Biuchnerio piltuvą ir plaunamos 0,5 L 10 % HCl tirpalu.

2) **CrGO sintezė.** GO tarpinis produktas ruošiamas, remiantis literatūroje aprašyta metodika [43]. Į 100 mL stiklinę įpilama 11,0 mL konc. H₂SO₄ ir įberiama 0,78 g H₃BO₃. Gautas mišinys maišomas magnetine maišykle 10 min. Tuomet įberiama 2,0 g grafito miltelių ir mišinys maišomas dar 15 min. Po to lėtai, mažomis porcijomis suberiama 2,1 g CrO₃ ir reakcijos mišinys maišomas dvi valandas 45–55 °C temperatūroje. Praėjus nurodytam laikui, gautoji suspensija praskiedžiama 100 mL dejonizuotu H₂O, filtruojama per Biuchnerio piltuvą ir praplaunama šiltu dejonizuotu vandeniu. Gautas tarpinis produktas vėliau taip pat apdorojamas remiantis Hummers metodu pagal literatūroje aprašytą metodiką [42].

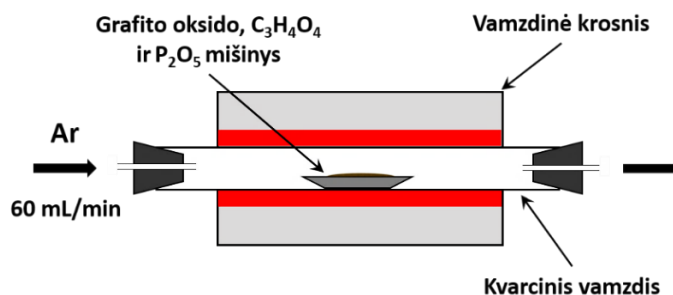


8 pav. A) HGO ir B) CrGO sintezės schema.

Paruošti grafito oksido junginiai (HGO ir CrGO) yra plaunami dializės sistemoje, siekiant pašalinti SO₄²⁻ jonus. Šiam tikslui paruošiama celiuliozės hidrato žarna (43 cm ilgio ir 6 cm pločio), kurios vienas galas sandariai užrišamas, o kitas – pritvirtinamas prie piltuvėlio. Į dializės žarną supilama grafito oksido vandeninė suspensija, kuri pamerkiama į 3,0 L talpos stiklinę su dejonizuotu H₂O. Stiklinėje esantis vanduo keičiamas kiekvieną dieną, kol pasiekiami apytiksliai GO suspensijos 4,5 pH vertė.

2.3.2. Terminė HGO / CrGO, malono rūgšties ir fosforo pentoksido mišinio redukcija

Terminėje redukcijoje naudojami susintetintų grafito oksidų (HGO ar CrGO), malono rūgšties ir fosforo pentoksido mišiniai, kuriuose yra 0, 5 ar 10 % masės $C_3H_4O_4$ ir atitinkamai pagal 1 lygtį apskaičiuoti P_2O_5 kiekiai. Paruošto mišinio terminė eksfoliacija iš pradžių vykdoma 30 minučių $100\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje vamzdinėje krosnyje Ar atmosferoje, esant 60 mL/min dujų srauto greičiui. Produktas, redukuotas $100\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, toliau kaitinamas $250, 500$ ir $800\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrose Ar atmosferoje. Tokiu būdu buvo susintetinti 24 mėginiai, kurių žymėjimai ir redukcijos sąlygos yra pateiktos 2 lentelėje. Vamzdinės krosnies schema pavaizduota 9 paveiksle.



9 pav. Vamzdinė krosnis.

2 lentelė. Terminiškai redukuotų HGO / CrGO, malono rūgšties ir fosforo pentoksido mišinių žymėjimai ir sintezės sąlygos.

$C_3H_4O_4$ kiekis (%)	Redukcijos temperatūra ($^\circ\text{C}$)	Grafito oksidas	Mėginio žymėjimas	Grafito oksidas	Mėginio žymėjimas
0	100	HGO	HGO_100	CrGO	CrGO_100
	250		HGO_250		CrGO_250
	500		HGO_500		CrGO_500
	800		HGO_800		CrGO_800
5	100		HGO_5_100		CrGO_5_100
	250		HGO_5_250		CrGO_5_250
	500		HGO_5_500		CrGO_5_500
	800		HGO_5_800		CrGO_5_800
10	100		HGO_10_100		CrGO_10_100
	250		HGO_10_250		CrGO_10_250
	500		HGO_10_500		CrGO_10_500
	800		HGO_10_800		CrGO_10_800

2.3.3. Terminiškai redukuotų mėginių charakterizavimas

Rentgenodifrakcinė analizė (XRD). Tyrimas atliekamas, naudojant Rentgeno difraktometrą Rigaku MiniFlex II. Junginių difraktogramos užrašomos 2θ kampų intervale $5\text{--}60^\circ$. Analizei naudojama $\text{CuK}\alpha$ spinduliuotė ($\lambda = 1,5406\text{ \AA}$), 30 kV įtampa ir 15 mA srovės stipris. Tyrimo metu parenkamas $0,010^\circ$ Rentgeno spindulių detektoriaus judėjimo žingsnis bei $1,0\text{ s}$ impulsų kaupimo trukmė. Naudojantis gautomis difraktogramomis bei remiantis Bragg'o dėsniumi (9 lygtis),

apskaičiuojami grafito ir grafito oksido mėginių tarplokštuminiai atstumai bei įvertinama junginių struktūra.

$$\lambda = 2d \sin \theta, \quad (9)$$

kur λ – bangos ilgis, nm;

d – tarplokštuminis atstumas, nm;

θ – Rentgeno spindulių kritimo kampas, rad.

Fourier transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija (FTIR). Tyrimas atliekamas, naudojant FTIR PerkinElmer spektrometrą. Mėginių tabletės ruošiamos iš 150 mg KBr bei tiriamosios medžiagos, kurios kiekis yra ≤ 1 %. Bandinių spektrai užrašomi 800–4000 cm^{-1} skalėje, esant 4 cm^{-1} skiriamajai gebai. Atliekant tyrimą, naudojamas 6 % filtras.

Raman sklaidos spektroskopija. Tyrimas atliekamas, naudojant Renishaw inVia Ramano spektrometrą. Raman sklaidos spektrai gauti, naudojant 532 nm 1 Mw galios He-Ne lazerio spinduliuotę. Lazerio spindulio kaupimo laikas – 100 s, didinimas – 20 kartų.

Skenuojančios elektroninės mikroskopijos tyrimas (SEM). Analizė atliekama, naudojant skenuojantį elektronų mikroskopą „Hitachi SU-70“. Mėginiai, paruošti ant aliuminio padėklo, padengiami 10 nm sidabro sluoksniu, naudojant magnetroninio dulkinimo įrenginį „Q150T ES“. Analizės metu paduodama 10 kV įtampa, pasirenkamas 50 000 kartų didinimas ir užrašomi duomenys.

Elektrinio laidumo nustatymas. Norint nustatyti termiškai redukuotų grafito oksido mėginių elektrinio laidumo vertes, sukonstruojama 73,20 mm ilgio ir 20,40 mm pločio matavimo celė, kuri pavaizduota 10 paveiksle. Apie 0,02 g tiriamos medžiagos suberiama į 2,86 mm diametro stiklinį vamzdelį tarp dviejų varinių elektrodų. Naudojant Keithley 2601 Source Meter prietaisą, išmatuojama spaudžiamų miltelių srovės stiprio (I) priklausomybė nuo įtampos (U). Remiantis Ohm'o dėsnio (10 lygtis), iš gautų tiesinių priklausomybių krypties koeficientų apskaičiuojama bandinių varža (R).

$$R = \frac{U}{I}, \quad (10)$$

kur R – varža, Ω ;

U – įtampa, V;

I – srovės stipris, A.



10 pav. Varžos matavimui sukonstruota celė

Žinant subertų miltelių masę, vamzdelio parametrus, atstumą tarp elektrodų bei išmatuotas varžos vertes, apskaičiuojamas tiriamosios medžiagos elektrinio laidumo (σ) ir piltinio tankio (ρ_b)

vertės. Gautos elektrinio laidumo priklausomybės nuo piltinio tankio logaritminėje skalėje pavaizduojamos grafiškai.

Peršvietimo elektroninė mikroskopija (TEM). Analizė atliekama, naudojant TECNAI G2 F20 X-TWIN peršviečiantį elektroninį mikroskopą su fotokamera Orius SC1000B CCD (Gatan). Tyrimo metu naudojamas lauko emisijos elektronų šaltinis ir 200 kV greitinanti įtampa. Tiriamosios medžiagos milteliai buvo užnešami ant skylėta anglies plėvele padengto Cu tinkliuko (gamintojas Agar Scientific). Pasirinktos vietos elektronų difrakciniai vaizdai (SAED) buvo užfiksuoti, naudojant SAED diafragmą. Tyrimo metu parinkti grafeno lakštai, esantys ties tuštuma, kad difrakcinį vaizdą formuotų tik analizuojama medžiaga.

Termogravimetrinės ir diferencinės skenuojančios kalorimetrijos analizė (TG/DSC). Tyrimas atliktas, naudojant TGA STA 6000 įrangą. ~ 6 mg bandiniai kaitinami azoto atmosferoje 25–300 °C temperatūrų intervale, parenkant tris skirtingus temperatūros kėlimo greičius: 2,5 °C/min, 5 °C/min ir 10 °C/min. Analizės metu naudojamas azoto dujų srauto greitis 20 mL/min.

2.3.4. Skilimo reakcijos kinetikos parametrų nustatymas

Skilimo reakcijos entalpijos nustatymas. Terminio grafito oksido skilimo reakcijos entalpija ΔH buvo apskaičiuota, remiantis gautais DSC analizės rezultatais. Šiam tikslui skilimo metu išsiskyrusios šilumos kiekis buvo prilygintas suintegruotam DSC smailės plotui:

$$\int \left(\frac{dH}{dt} \right) dt = \Delta H, \quad (11)$$

kur H – šilumos kiekis J;

t – laikas, s.

Aktyvacijos energijos apskaičiavimas. Terminio grafito oksido skilimo aktyvacijos energija E_a apskaičiuota, naudojant gautus DSC duomenis ir tris kinetikos modelius: Borchardt-Daniels, Ozawa ir Kissinger.

Borchardt-Daniels metodas [44]. Prilyginama, kad grafito oksido skilimas vyksta pagal n -jo laipsnio kinetiką ir seka lygtį:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \times [1 - \alpha]^n, \quad (12)$$

kur $\frac{d\alpha}{dt}$ – reakcijos greitis;

α – konversijos laipsnis;

$k(T)$ – specifinė reakcijos greičio konstanta, esant temperatūrai T ;

n – reakcijos laipsnis.

Norint nustatyti E_a , pirmiausiai, apskaičiuojamas konversijos laipsnio α vertės:

$$\alpha = \frac{\Delta H_T}{\Delta H_{reakt}}, \quad (13)$$

kur ΔH_T – dalinė entalpija, esant temperatūrai T , J;

ΔH_{reakt} – suminė reakcijos entalpija, J.

Yra žinoma, kad Arrhenius lygtis yra lygi:

$$k(T) = Z \times e^{\frac{-E_a}{RT}}, \quad (14)$$

kur Z – priešeksponentinis faktorius Arrhenius lygtyje;
 R – universalioji dujų konstanta (8,3145 J/mol·K).

Sukombinuojant 13 ir 14 lygtis, gaunamos išraiškos:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Z \times e^{\frac{-E_a}{RT}} \times [1 - \alpha]^n \quad (15)$$

$$\ln \left[\frac{d\alpha}{dt} \right] = \ln[Z] - \frac{E_a}{RT} + n \ln[1 - \alpha] \quad (16)$$

16 lygtį galima išspręsti, nubrėžus $\ln(k)$ priklausomybę nuo $1/T$ ir keičiant n vertes. Gautos tiesės nuolinkio kampo tangentas yra lygus E_a/R .

Ozawa metodas [38]. Užrašomos DSC kreivės, naudojant tris skirtingus temperatūros kėlimo greičius β : 2,5 °C/min, 5 °C/min ir 10 °C/min. Nustatomos gautų DSC smailių maksimalios temperatūros vertės T_m . Aktyvacijos energija E_a apskaičiuojama, remiantis 17 lygtimi. Brėžiama $\log(\beta)$ grafinė priklausomybė nuo $1/T_m$. E_a nustatoma iš gautos tiesės krypties koeficiento.

$$\log(\beta) \cong 0,4567 \cdot \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T_m} \quad (17)$$

Kissinger metodas [32]. Remiantis šiuo modeliu, taip pat atliekama DSC analizė, parenkant tris skirtingus temperatūros kėlimo greičius: 2,5 °C/min, 5 °C/min ir 10 °C/min. Nustatomos gautų DSC smailių maksimalios temperatūros vertės T_m ir remiantis 18 lygtimi, brėžiama $\ln(\beta/T_m^2)$ priklausomybė nuo $1/T_m$. E_a nustatoma iš gautos tiesės nuolinkio kampo tangento.

$$\ln \left(\frac{\beta}{T_m^2} \right) = \ln \left(\frac{ZR}{E_a} \right) - \frac{E_a}{RT_m} \quad (18)$$

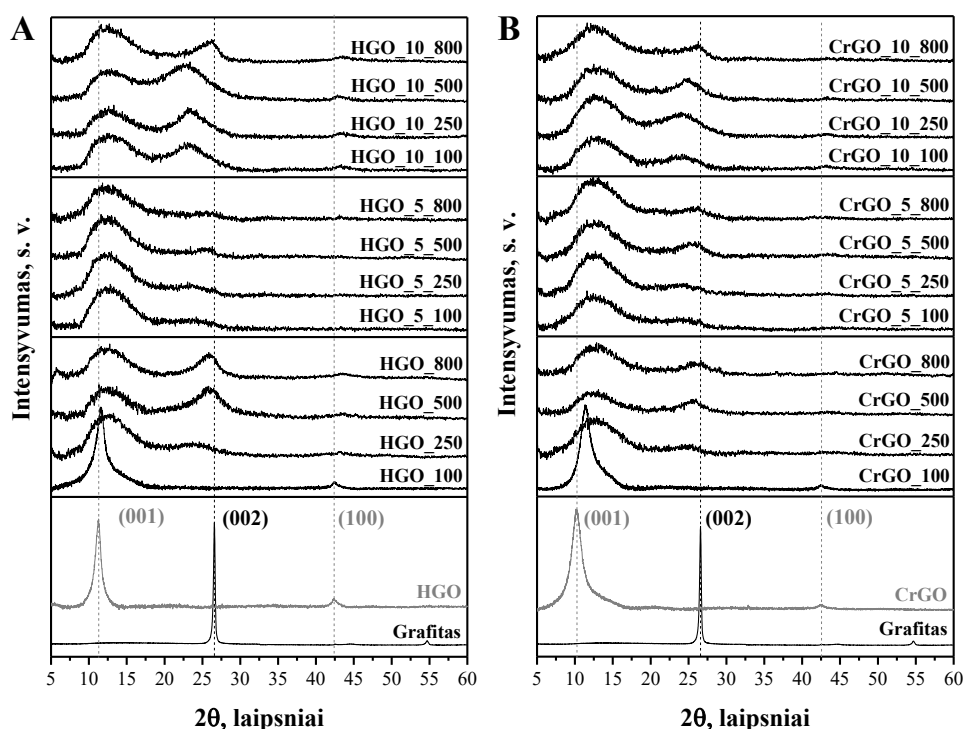
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

Terminė grafito oksido redukcija yra vienas iš perspektyviausių sintezės metodų, siekiant gauti dideles grafeno išėigas. Tačiau nors yra atlikta daug šios technikos modifikacijų, bet nei vienos iš jų metu nebuvo susintetintas produktas, turintis lipnios juostelės metodu gauto grafeno struktūrą ir charakteristikas. Kadangi reaguojant malono rūgščiai ir fosforo pentoksidui, susidaro anglies suboksidas (C_3O_2), skylantis į elementinę anglį žemose temperatūrose, buvo iškelta hipotezė, jog susidaręs anglies šaltinis gali atstatyti anglinio produkto π -konjuguotų ryšių sistemą. Dėl to šiame darbe buvo analizuota ne tik šio mišinio, bet ir temperatūros bei skirtingų pirmtakų (HGO ir CrGO) įtaka galutinio produkto struktūrinėms savybėms. Parinkus tris skirtingus grafito oksido ir priedo santykius bei keturias redukcijos temperatūras, buvo susintetinti 24 grafeniniai mėginiai. Termiškai redukuotų grafito oksido bandinių struktūriniai pokyčiai buvo įvertinti, atlikus išsamius jų tyrimus. Tačiau siekiant saugiai grafito oksido redukcijos metodiką pritaikyti pramonėje, svarbu ne tik išanalizuoti gaunamų anglinių medžiagų struktūros ypatumus, bet ir išnagrinėti, kokią įtaką daro įvedami priedai egzotermiam GO skilimui. Todėl antroje šio darbo dalyje, naudojant tris kinetikos modelius ir gautus diferencinės skenuojančios kalorimetrijos duomenis, buvo atlikti grafito oksido skilimo kinetinių parametrų skaičiavimai.

3.1. Termiškai redukuotų HGO / CrGO, malono rūgšties ir P_2O_5 mišinių struktūrinė analizė

3.1.1. Rentgenodifrakcinė analizė

Siekiant įvertinti paruoštų junginių struktūrą, buvo atlikta XRD analizė. Gautas grafito, HGO, CrGO bei termiškai redukuotų grafito oksido, malono rūgšties ir P_2O_5 mišinių difraktogramos yra pavaizduotos 11 paveiksle. Nustatytos grafito, HGO ir CrGO difraktogramų smailių padėtys bei pagal Bragg'o dėsnį apskaičiuotos tarpplokštuminių atstumų d_{001} ir d_{002} vertės pateiktos 3 lentelėje.



11 pav. Termiškai redukuotų A) HGO ir B) CrGO junginių XRD difraktogramos.

11 (A) pav. yra pavaizduotos grafito, HGO ir termiškai redukuotų HGO, malono rūgštis ir P₂O₅ mišinių XRD difraktogramos. Gauti grafito difrakciniai atspindžiai palyginti su PDF kortelės [00-056-0159] difraktograma. Nustatyta, kad ši anglinė medžiaga turi aukštą kristališkumo laipsnį ir smailės ties $2\theta = 26,58^\circ$ ir $2\theta = 54,70^\circ$, atitinkamai charakterizuoja heksagoninės kristalinės gardelės (002) ir (004) plokštumas. Apskaičiuotas grafito tarpplokštuminis atstumas d_{002} lygus 0,3348 nm. HGO difraktograma yra labai panaši į pateiktas literatūroje [43]. Joje matomos dvi pagrindinės smailės ties $2\theta = 11,28^\circ$ (001) ir $2\theta = 42,38^\circ$ (100). Tuo tarpu apskaičiuotas HGO tarpplokštuminis atstumas ($d_{001} = 0,7971$ nm) yra beveik dvigubai didesnis už grafito. Atstumo tarp grafito sluoksnių padidėjimas rodo, kad efektyvi oksidacija vyko ne tik ant grafito briaunų, bet ir lakšto plokštumoje.

Analizuojant termiškai paveiktų HGO junginių be priedų XRD analizės rezultatus matyti, kad 100 °C temperatūroje kaitintas mėginys turi labai panašią kristalinę gardelę kaip ir HGO. Tačiau skirtingai nuo grafito oksido, HGO_100 mėginio difraktogramoje yra stebimas smailės, esančios ties $2\theta = 11,60^\circ$, išplatėjimas dėl sumažėjusio kristalitų dydžio. Termiškai redukuotų mėginių (HGO_250, HGO_500 ir HGO_800) XRD analizės duomenų rodo, kad redukciją vykdant 250 °C ir aukštesnėje temperatūroje, gaunami amorfiniai junginiai. Šių produktų difraktogramose taip pat matomas smailės ($2\theta = 12,5^\circ$), apibūdinančios (001) kristalografinę plokštumą, poslinkis į didesnių 2θ verčių pusę. Šie rezultatai parodo, kad įvyko HGO bandinio redukcija. HGO_500 ir HGO_800 mėginių difraktogramose stebima ir kita plati asimetrinė smailė ties $\sim 26,00^\circ$ (002). Tai nurodo, kad angliniams produktams yra būdinga mišri polikristalinė grafitinė struktūra.

3 lentelė. Nustatytos grafito, HGO ir CrGO mėginių difraktogramų smailių padėtys ir tarpplokštuminių atstumų vertės.

	2θ (laipsniai)	d₀₀₁ (nm)	d₀₀₂ (nm)
Grafitas	26,60	-	0,3348
HGO	11,28	0,7971	-
CrGO	10,24	0,8631	-

Nagrinėjant termiškai paveiktų HGO, malono rūgštis ir P₂O₅ mišinių XRD difraktogramas, nustatyta, kad visi susintetinti angliniai mėginiai yra žemo kristališkumo laipsnio. Junginių, kurių redukcijoje buvo naudojama 5 % masės malono rūgštis, struktūra yra beveik identiška nepriklausomai nuo redukcijos temperatūros. Jų difraktogramose stebima viena išplatėjusi smailė ties $\sim 12,5^\circ$ (001). Tuo tarpu termiškai redukuotų HGO mišinių, kuriuose yra 10 % masės malono rūgštis, difraktogramose yra matoma antra išplatėjusi smailė, kurios padėtis yra skirtinga. HGO_10_100, HGO_10_250 bandinių difraktogramose ji stebima ties $\sim 23,33^\circ$, o HGO_10_500 ir HGO_10_800 – atitinkamai ties $\sim 22,87^\circ$ ir $\sim 26,33^\circ$. Vadinasi, ne tik redukuotų HGO junginių be priedų, bet ir produktų, kurių sintezėje buvo panaudota 10 % masės malono rūgštis, struktūra yra tarpinė tarp HGO ir grafito.

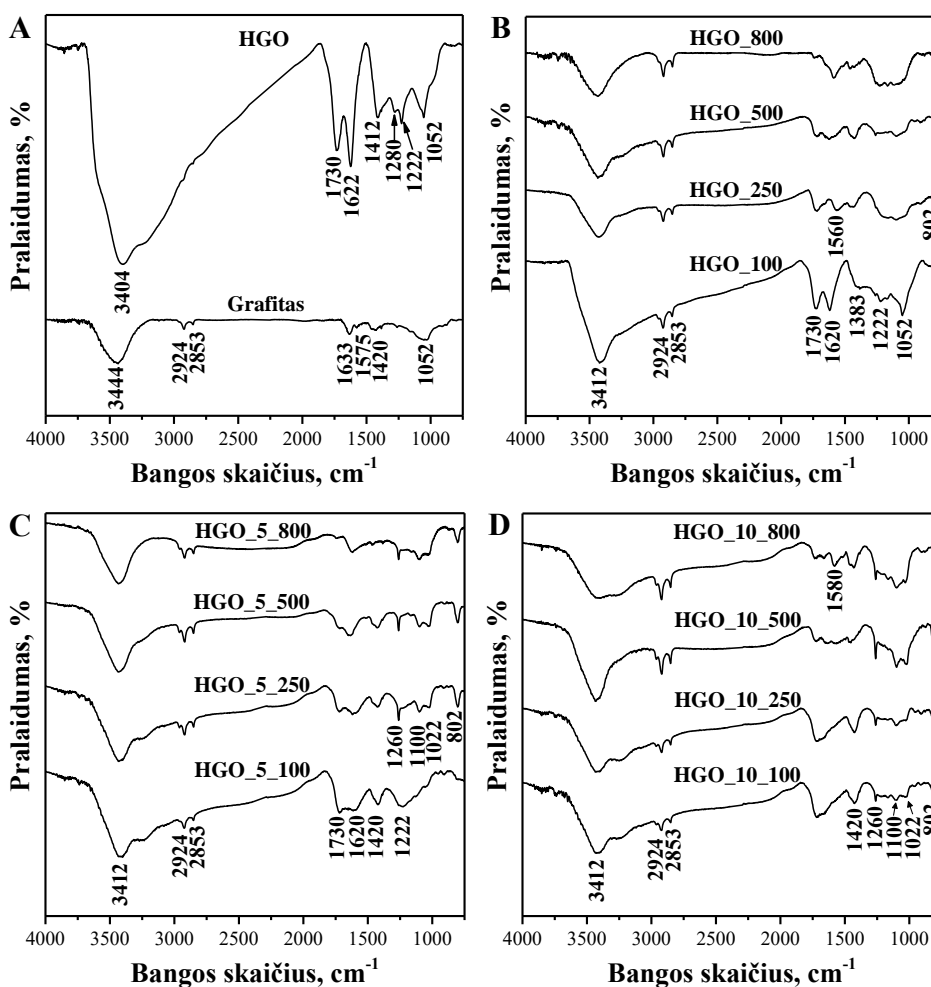
11 (B) pav. yra pateiktos grafito, CrGO ir termiškai redukuotų CrGO, malono rūgštis ir P₂O₅ mišinių XRD difraktogramos. Gautieji rezultatai rodo, kad CrGO mėginys yra kristalinės struktūros. Jo difraktogramoje esančios smailės ties $2\theta = 10,24^\circ$ ir $2\theta = 42,55^\circ$ charakterizuoja (001) ir (100) kristalografines plokštumas. Apskaičiuotas tarpplokštuminis atstumas d_{001} yra lygus 0,8631 nm. CrGO d_{001} vertė yra 0,066 nm didesnė už HGO d_{001} . Todėl galima teigti, kad CrGO sintezės metu prisijungia daugiau deguoninių funkcinių grupių grafito lakšto plokštumoje nei HGO atveju.

CrGO_100 rentgenogramoje stebimi difrakciniai atspindžiai ties $2\theta = 11,39^\circ$ (001) ir $2\theta = 42,55^\circ$ (100) rodo, kad grafito oksido struktūra nežymiai pakinta, atlikus redukciją 100 °C temperatūroje. Tačiau vykdant terminę eksfoliaciją aukštesnėje nei 250 °C temperatūroje arba įvedant į redukcijos sistemą malono rūgštis ir P₂O₅ mišinį, yra gaunami amorfiniai grafeniniai mėginiai. Jų difraktogramose stebimos dvi išplitusios smailės ties $\sim 12,9^\circ$ (001) ir $\sim 26,00^\circ$ (002). Taip pat pastebėta, kad antroji smailė slenkasi į didesnių 2θ kampų pusę, didėjant redukcijos temperatūrai. Tai rodo, kad dėl atskylančių deguoninių funkcinų grupių sumažėja tarpplokštuminio atstumo vertė.

Apibendrinant XRD analizės rezultatus galima teigti, kad naudojant malono rūgštis ir P₂O₅ mišinio priedą, grafito oksido mėginiai yra redukuojami jau 100 °C temperatūroje. Taip pat nustatyta, jog nepriklausomai nuo to, koks priedo kiekis įvedamas į redukcijos sistemą, susintetinti mėginiai pasižymi tarpine struktūra tarp grafito oksido ir grafito.

3.1.2. Fourier transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopijos tyrimas

Susintetintų mėginių paviršiuje esančios funkcinės grupės buvo identifikuotos, atlikus FTIR analizę. Grafito, HGO, CrGO ir termiškai redukuotų mėginių FTIR spektrai pateikiami atitinkamai 12 ir 13 paveiksluose.



12 pav. A) Grafito, HGO; B) HGO_100, HGO_250, HGO_500, HGO_800; C) HGO_5_100, HGO_5_250, HGO_5_500, HGO_5_800; ir D) HGO_10_100, HGO_10_250, HGO_10_500, HGO_10_800 mėginių FTIR spektrai.

Siekiant įvertinti po grafito oksidacijos įvykusius struktūrinius pokyčius, buvo palyginti žaliavinio grafito ir HGO FTIR spektrai, kurie pateikti 12 (A) pav. Nustatyta, kad grafito spektre matomos absorbcijos juostos ties 2924 ir 2853 cm^{-1} žymi valentinius asimetrinius ir simetrinius C–H virpesius, būdingus –CH₂– bei –CH₃ grupėms [45]. Plati smailė ties 3444 cm^{-1} charakterizuoja adsorbuoto vandens molekulių O–H arba hidroksigrupių C–OH ryšių virpesius. Tuo tarpu sugerties juosta ties 1633 cm^{-1} gali būti priskirta aromatinės dalies C=C ryšio virpesiams [46]. Taip pat grafito FTIR spektre stebimos smailės ties 1575, 1420 ir 1052 cm^{-1} yra atitinkamai būdingos grafeno lakšto C=C, tretinio alkoholio C–OH ir fenolinės grupės C–O ryšių virpesiams [47]. Nagrinėjant HGO FTIR spektrą matyti, kad absorbcijos juosta ties 3404 cm^{-1} yra žymiai platesnė nei grafito spektre. Toks smailės profilio pokytis rodo, kad oksidacijos metu tarp grafeno lakštų interkaliavo vandens molekulės arba prie sluoksnių paviršiaus prisijungė hidroksi- funkcinės grupės. Taip pat HGO spektre atsirandanti nauja smailė ties 1730 cm^{-1} identifikuoja karboksi- ar karbonilo grupės C=O ryšio virpesius, o sugerties juosta ties 1622 cm^{-1} gali būti priskiriama C=C ar chinoninės grupės C=O ryšio vibracijoms [46]. Absorbcijos juostos ties 1280 ir 1222 cm^{-1} atspindi C–O–C virpesius, būdingus epoksigrupei ar kitiems eteriams [47]. Taigi, gautieji FTIR analizės duomenys rodo, kad oksidavus grafitą prie grafeno lakštų prisijungė hidroksi-, karboksi-, epoksi-, fenolinės ir chinoninės deguoninės funkcinės grupės.

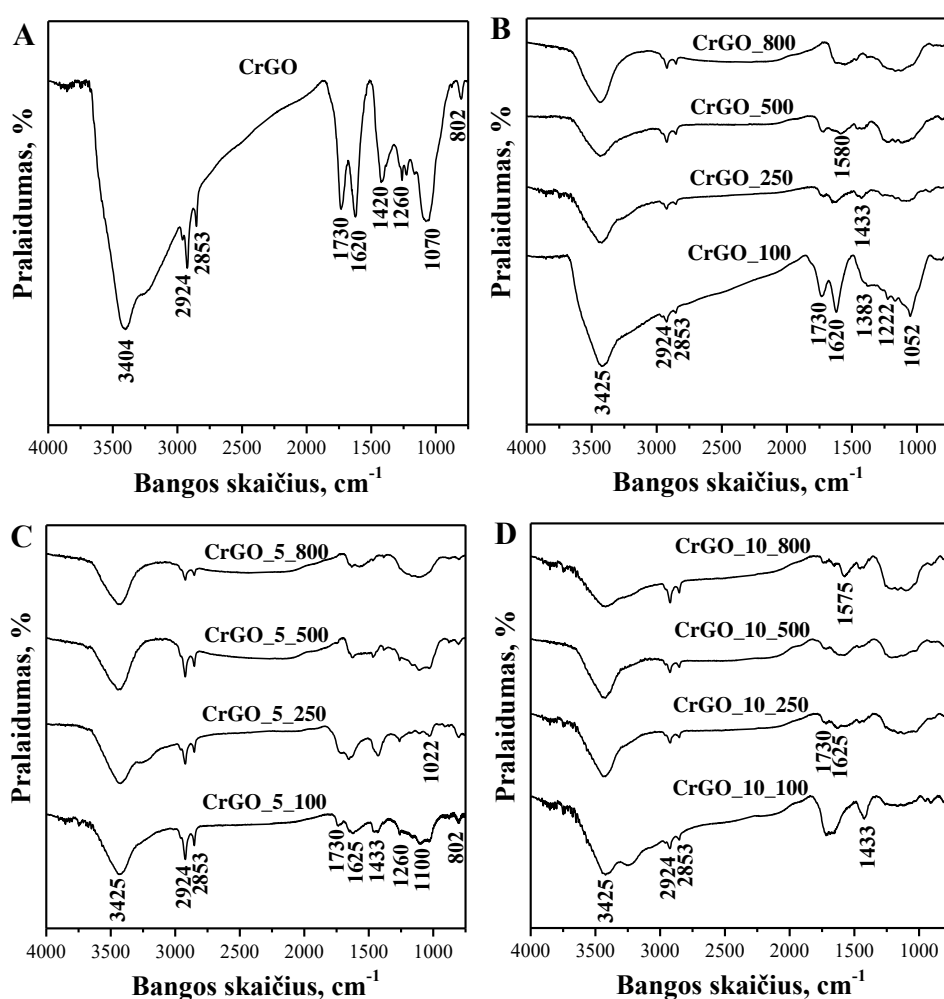
12 (B) pav. yra pateikti 100, 250, 500 ir 800 °C temperatūrose reduktuotų HGO mėginių be priedų FTIR spektrai. Gautieji duomenys rodo, jog HGO_100 junginio spektre dominuoja tokios pačios absorbcijos juostos kaip ir HGO atveju. Kadangi šių smailių intensyvumai skiriasi labai nežymiai, galima teigti, kad atlikus redukciją 100 °C temperatūroje, HGO struktūra nepakito. Kituose termiškai reduktuotų HGO mėginių be priedų FTIR spektruose taip pat stebimos sugerties juostos, žyminčios C–H, C–OH, C–O, C=O ir C–O–C ryšių virpesius, tačiau jų intensyvumai sumažėja. Vadinasi, redukcijos metu atsiskyla dalis hidroksi-, karboksi-, epoksi- ir fenolinių funkcininių grupių. Taip pat FTIR analizės rezultatai rodo, kad HGO_250, HGO_500 ir HGO_800 mėginių spektruose atsiranda papildomos sugerties juostos ties 1560 cm^{-1} ir 802 cm^{-1} , atitinkamai identifikuojančios aromatinės dalies C=C ir deformacinių C–H ryšių virpesius [47].

12 (C) pav. yra matomi termiškai reduktuotų HGO mėginių, kurių sintezėje buvo panaudota 5 % masės malono rūgšties, FTIR spektrai. Juose stebimos tokios pačios absorbcijos juostos ties: 3412, 2924, 2853, 1730, 1620, 1420, 1222 ir 802 cm^{-1} , kaip ir 12 (B) pav. pateiktuose FTIR spektruose. Matyti, kad HGO redukcijoje panaudojus 5 % masės malono rūgšties, atsiskyla dalis karboksi-, hidroksi- ir fenolinių grupių jau 100 °C temperatūroje. Nagrinėjant anglinių produktų, reduktuotų 250 °C ir aukštesnėje temperatūroje, FTIR analizės rezultatus, nustatyta, kad visuose mėginių spektruose atsiranda naujos smailės ties 1260 ir 1100 cm^{-1} , žyminčios epoksigrupės C–O–C vibracijas [46,47]. Todėl, tikėtina, kad dėl terminės redukcijos metu susidarancio C₃O₂ yra suformuojami nauji epoksidiniai ryšiai grafeno lakšto briaunose. Taip pat gautieji duomenys rodo, kad HGO_5_800 junginio spektre stebimų absorbcijos juostų, žyminčių deguonines funkcines grupes, intensyvumai yra mažiausi, lyginant su visais termiškai paveiktų bandinių spektrais. Todėl tikėtina, kad naudojant 5 % masės malono rūgšties ir P₂O₅ priedą bei redukciją vykdant 800 °C temperatūroje, nuo grafeno lakšto yra efektyviausiai atskeliamos hidroksi-, karboksi-, karbonil-, fenolinės ir chinoninės funkcinės grupės.

12 (D) pav. pateikti termiškai reduktuotų HGO bandinių, kurių redukcijoje buvo panaudota 10 % masės malono rūgšties, FTIR spektrai. Juose matomos tokios pačios sugerties juostos, kaip ir 12 (C) pav. pavaizduotuose FTIR spektruose. Tačiau HGO_10_500 ir HGO_10_800 junginių spektruose atsiranda nauja absorbcijos juosta ties 1580 cm^{-1} , kuri gali būti priskiriama aromatinės

dalies C=C ryšių virpesiams [46,47]. Vadinasi, įvedant 10 % masės malono rūgšties į HGO redukcijos sistemą, 500 ir 800 °C temperatūrose yra dalinai atkuriami π -konjuguotų ryšių sistema.

13 (A) pav. pavaizduotas CrGO FTIR spektras. Jame matoma plati sugerties juosta ties 3404 cm^{-1} žymi adsorbuotų vandens molekulių O–H arba hidroksigrupių C–OH ryšių vibracijas. Absorbcijos juostos ties 1730, 1620, 1420, 1260 ir 1070 cm^{-1} atitinkamai nurodo grafeno paviršiuje esančias karboksi-, chinonines, hidroksi-, epoksi- ir fenolines deguonines funkcines grupes. Skirtingai nuo HGO mėginio, CrGO spektre atsiranda smailė ties 802 cm^{-1} , kuri žymi aromatinio žiedo deformacinius C–H virpesius. Taip pat matomos naujos absorbcijos juostos ir ties 2924 bei 2853 cm^{-1} , kurios charakterizuoja valentinius asimetrinius ir simetrinius C–H virpesius [45]. Tai rodo, kad CrGO sintezės metu tiek grafeno lakšto paviršiuje, tiek briaunose susidarė sp^3 hibridizuotos ir alifatinės sritys. Vadinasi, dėl tarpinio CrGO produkto sintezėje naudojamų oksidatorių yra sukuriama defektiškesnė grafeninės medžiagos struktūra nei HGO atveju.



13 pav. A) CrGO; B) CrGO_100, CrGO_250, CrGO_500, CrGO_800; C) CrGO_5_100, CrGO_5_250, CrGO_5_500, CrGO_5_800; ir D) CrGO_10_100, CrGO_10_250, CrGO_10_500, CrGO_10_800 mėginių FTIR spektrai.

13 (B) pav. yra pateikti termiškai redukuotų CrGO mėginių be priedų FTIR analizės rezultatai. Jie rodo, kad CrGO_100 spektras yra labai panašus į CrGO. Vadinasi, po redukcijos 100 °C temperatūroje mėginio paviršiuje išlieka hidroksi-, karboksi-, karbonil-, epoksi-, chinoninės ir fenolines grupės. Nagrinėjant CrGO_250, CrGO_500 ir CrGO_800 FTIR spektrus nustatyta, kad jose

stebimos tokios pačios absorbcijos juostos kaip ir CrGO_100 atveju, tačiau jų intensyvumai yra žymiai mažesni. Tai rodo, kad vykdant redukciją 250 °C ir aukštesnėje temperatūroje, nuo anglinės medžiagos paviršiaus atsiskyla didelė dalis deguoninių funkcinų grupių. Be to, gautieji rezultatai rodo, kad CrGO_500 spektre atsiranda papildoma smailė ties 1580 cm⁻¹, žyminti aromatinės dalies C=C ryšių virpesius [47]. Tuo tarpu CrGO_800 spektre stebimos dvi išplitusios smailės. Pirmoji absorbcijos juosta esanti 1700–1450 cm⁻¹ srityje galėtų būti priskirta dvejoms persiklojusioms smailėms, žyminčioms chinoninės grupės C=O ir aromatinio žiedo C=C ryšių vibracijas. Tuo tarpu antroji sugerties juosta esanti 1350–900 cm⁻¹ zonoje nurodo grafeninės medžiagos paviršiuje išliekančias fenolines ir epoksi- funkcines grupes.

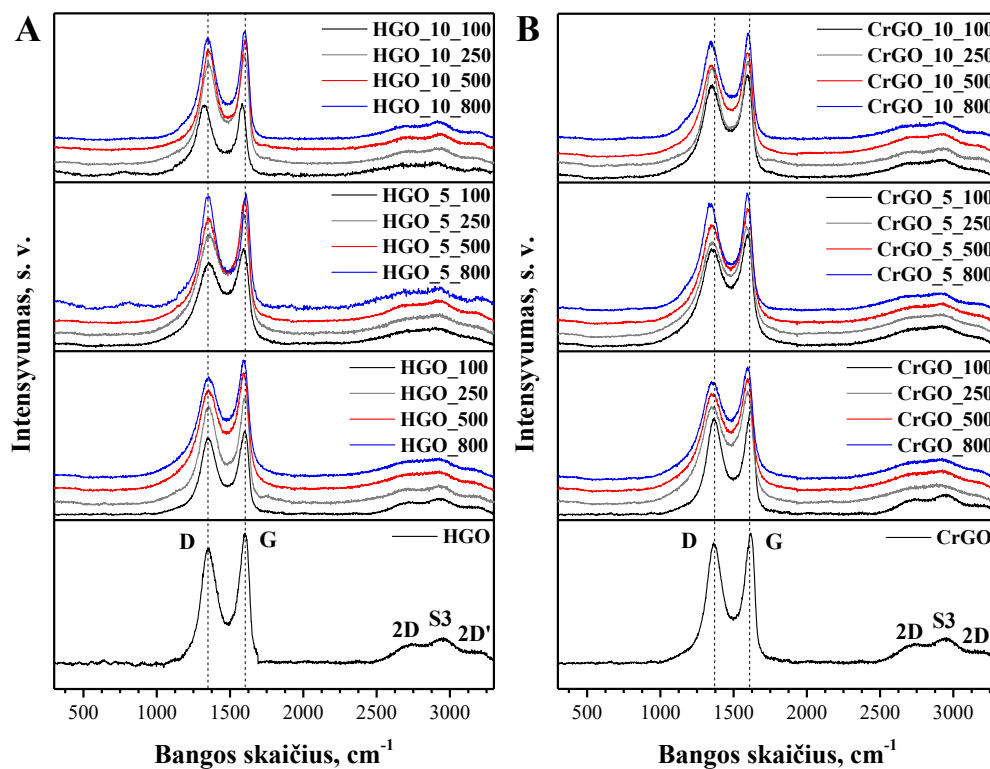
13 (C) pav. pavaizduoti termiškai redukuotų CrGO bei 5 % masės malono rūgšties ir P₂O₅ mišinių FTIR spektrai. Nustatyta, kad CrGO_5_100 mėginio lakštų paviršiuje yra įvairios deguoninės funkcinės grupės (karboksi-, hidroksi-, epoksi-, chinoninės bei fenolines grupės). Tačiau jas charakterizuojančių smailių intensyvumai yra žymiai mažesni, palyginus su CrGO_100 spektro duomenimis. Vadinasi, kaip ir termiškai redukuotų HGO mėginių su priedais atveju, dėl naudojamo malono rūgšties ir fosforo pentoksido mišinio jau 100 °C temperatūroje atsiskyla didelė dalis deguoninių funkcinų grupių. Nagrinėjant CrGO_5_250, CrGO_5_500 ir CrGO_5_800 FTIR spektrus, matyti, jog šie bandiniai turi tokias pačias funkcines grupes kaip ir CrGO_5_100 mėginys. Tačiau junginių, redukuotų 500 ir 800 °C temperatūrose, spektruose išnyksta smailė ties 1730 cm⁻¹, vadinasi, nuo grafeno lakšto atsiskyla visos karboksi- ir karbonilo grupės.

13 (D) pav. pateikti termiškai redukuotų CrGO, 10 % masės malono rūgšties ir P₂O₅ mišinių FTIR spektrai. Nustatyta, kad visuose spektruose yra stebimos smailės ties 3425, 2924, 2853 ir 1433 cm⁻¹, atitinkamai charakterizuojančios hidroksigrupės C–OH, asimetrinius C–H, simetrinius C–H ir hidroksigrupės, esančios grafeno lakšto plokštumoje, C–OH ryšių virpesius [45]. CrGO_10_100 mėginio spektre matomos dvi plačios absorbcijos juostos 1800–1480 cm⁻¹ ir 1300–1000 cm⁻¹ srityse. Pirmoji smailė rodo dvi persiklojusias smailes, apibūdinančias karboksi- ir chinoninės grupės ryšių virpesius, o antroji identifikuoja fenolinių ar epoksigrupių vibracijas. Smailė esanti 1300–1000 cm⁻¹ srityje stebima ir kituose termiškai redukuotų mėginių FTIR spektruose. Tik CrGO_10_800 produkto spektre atsiranda intensyvi nauja smailė ties 1575 cm⁻¹, kuri žymi aromatinio žiedo C=C ryšių virpesius [47]. Tai rodo, kad 800 °C temperatūroje padidėja sp² hibridizacijos anglies atomų.

Apibendrinant galima teigti, CrGO mėginys turi defektiškesnę struktūrą nei HGO. Taip pat, gautieji FTIR analizės rezultatai parodė, kad malono rūgšties ir P₂O₅ mišinys daro įtaką terminės redukcijos metu gaunamo produkto struktūrai. Nustatyta, kad HGO_800, HGO_10_800, CrGO_10_800 mėginių sintezės metu yra sukuriamos sp² hibridizuotos sritys.

3.1.3. Raman sklaidos spektroskopijos tyrimas

Terminės redukcijos metu nuo grafeno lakšto paviršiaus atsiskyla nuo 40 iki 60 % CO ir CO₂ dujų, kurios sukuria taškinius, linijinius ir kitus defektus anglinės medžiagos struktūroje [32]. Todėl labai svarbu įvertinti, ar priedo naudojimas padeda atstatyti suardytą π-konjuguotų ryšių sistemą. Šiam tikslui buvo atliktas HGO, CrGO ir termiškai redukuotų mišinių Raman sklaidos spektroskopijos tyrimas. Jis yra vienas iš jautriausių grafeninių medžiagų struktūros nustatymo metodų, kurio pagalba galima įvertinti medžiagos defektiškumą, kristališkumą, sluoksnių išsidėstymo tvarkingumą bei produkto kokybę [48]. Užrašyti HGO, CrGO ir redukuotų grafito oksido, malono rūgšties ir fosforo pentoksido mišinių Raman sklaidos spektrai yra vaizduojami 14 paveiksle.



14 pav. Termiškai redukuotų A) HGO ir B) CrGO mėginių Raman sklaidos spektrai.

Gautieji rezultatai rodo, kad susintetintų grafeninių medžiagų Raman spektrai yra labai panašūs tarpusavyje. Juos galima suskirstyti į pagrindinių virpesių ir virštonių zonas. Pagrindinių virpesių sričiai yra priskiriamos D ir G modos. D juosta charakterizuoja aromatinių žiedų simetrinius virpesius, kurie galimi tik esant struktūriniai defektams, įskaitant prisijungusias funkcines grupes, anglies atomų vakansijas, grūdelių ribas ar „krėsl“ formos anglies atomų išsidėstymą [49,50]. Šios modos intensyvumas yra tiesiogiai proporcingas defektų kiekiui vidurkiui struktūroje. Todėl didėjant defektų koncentracijai, didėja ir šios modos intensyvumas. Idealaus grafeno atveju D juostos Raman sklaidos spektre nematysime dėl grafeno lakšto simetrijos. Tuo tarpu G moda apibūdina simetrinius C=C ryšio virpesius. G smailės identifikuojami dvigubieji ryšiai gali būti išsidėstę ne tik aromatiniame grafeno lakšto dalyje, bet ir alifatinėse zonose. D ir G modų intensyvumų santykis I_D/I_G nusako grafeninės medžiagos defektiškumą. Kuo jis didesnis, tuo defektiškesnė produkto struktūra [49,51]. Tuo tarpu virštonių zonai priklauso 2D, S3 ir 2D' smailės. S3 virštonis yra kombinacinė D ir G smailių moda, o 2D' smailė – D' modos virštonis. Monosluoksnio grafeno atveju šių virštonių taip pat nematysime, kadangi jie būdingi tik defektuotų grafeninių medžiagų Raman sklaidos spektrams. 2D smailė yra susijusi su grafeno lakštų skaičiumi ir yra G modos virštonis, todėl kartais yra žymima G'. 2D ir G modų intensyvumų santykis (I_{2D}/I_G) nurodo grafeno lakštų kiekį. Nustatyta, kad didėjant G modos intensyvumui ir mažėjant 2D smailės intensyvumui, sukibusių grafeno sluoksnių skaičius didėja [52]. Monosluoksnio grafeno atveju 2D modos intensyvumas yra dvigubai didesnis už G modos intensyvumą [53]. Kadangi 14 paveiksle pateiktuose Raman sklaidos spektruose 2D smailė yra labai mažo intensyvumo, lyginant su G moda, šiame darbe sluoksnių kiekis nebuvo įvertintas. Dėl šios priežasties laikoma, kad visuose susintetintuose mėginiuose gaunami daugiasluoksniai grafeno lakštai.

4 lentelėje yra pateikiamos susintetintų mėginių D ir G smailių padėtys ir jų intensyvumų santykio I_D/I_G vertės. Literatūroje teigiama, kad šis santykis grafitui paprastai lygus $\sim 0,09$. Remiantis gautais Raman sklaidos analizės duomenimis, nustatyta, kad HGO mėginio I_D/I_G santykis siekia 0,89, o

CrGO – 0,91. Šis pokytis patvirtina, kad oksidacijos metu prie grafeno lakštų prisijungė didelis kiekis deguoninių funkcinių grupių, kurios sukūrė sp^3 defektus grafeno lakšto plokštumoje ir briaunose. Kadangi CrGO I_D/I_G vertė didesnė už HGO, galima teigti, kad CrGO mėginio struktūra yra defektiškesnė. Tačiau didesnis CrGO produkto D modos intensyvumas gali atsirasti ne tik dėl padidėjusio defektuotų sričių tankio grafeno lakšto plokštumoje, bet ir dėl mažesnio dalelių dydžio. Visgi atsižvelgiant į FTIR analizės duomenis, CrGO mėginio I_D/I_G santykis padidėja dėl susidariusių alifatinių zonų. Taip pat matyti, kad CrGO Raman spektre stebimos D ir G modos yra labiau pasislinkusios į mažesnės energijos pusę, lyginant su HGO. Manoma, kad šis poslinkis atsiranda dėl didesnio CrGO oksidacijos laipsnio.

4 lentelė. Apskaičiuotos HGO, CrGO ir termiškai redukuotų produktų I_D/I_G santykio vertės, D ir G modų padėtys.

	I_D/I_G	D (cm^{-1})	G (cm^{-1})		I_D/I_G	D (cm^{-1})	G (cm^{-1})
HGO	0,89	1351	1602	CrGO	0,91	1369	1616
HGO_100	0,92	1351	1602	CrGO_100	0,90	1369	1616
HGO_250	0,92	1351	1602	CrGO_250	0,88	1357	1596
HGO_500	0,90	1351	1591	CrGO_500	0,88	1357	1596
HGO_800	0,92	1351	1591	CrGO_800	0,94	1357	1596
HGO_5_100	0,87	1351	1592	CrGO_5_100	0,86	1357	1595
HGO_5_250	0,88	1357	1596	CrGO_5_250	0,87	1357	1590
HGO_5_500	0,88	1351	1600	CrGO_5_500	0,87	1353	1592
HGO_5_800	0,99	1351	1607	CrGO_5_800	0,90	1341	1592
HGO_10_100	0,92	1323	1582	CrGO_10_100	0,91	1350	1595
HGO_10_250	0,93	1351	1595	CrGO_10_250	0,93	1350	1598
HGO_10_500	0,91	1351	1602	CrGO_10_500	0,89	1350	1598
HGO_10_800	0,94	1351	1602	CrGO_10_800	0,94	1350	1598

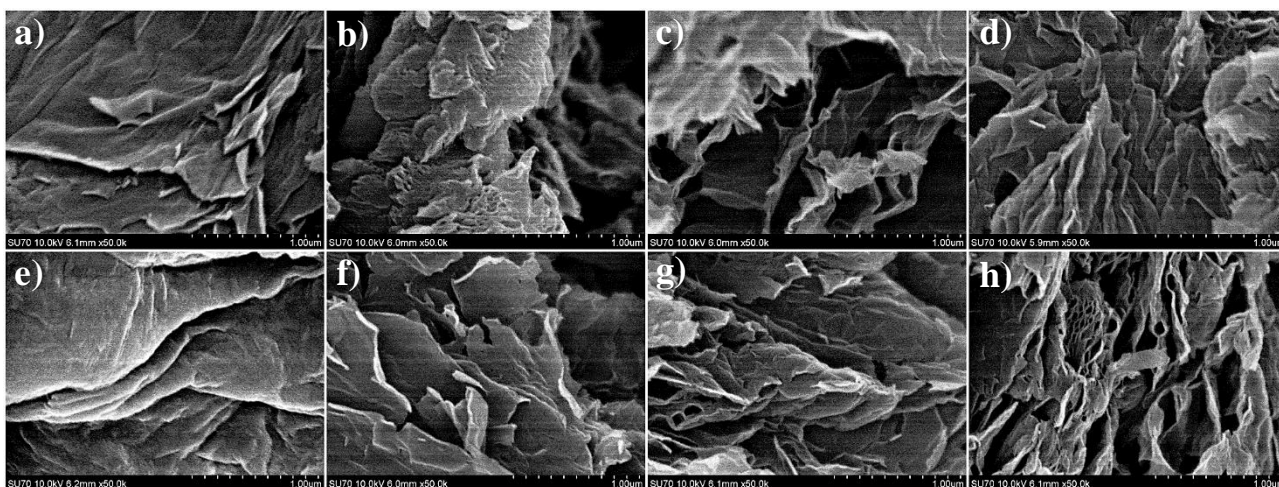
Lyginant tarpusavyje termiškai redukuotų HGO mėginių I_D/I_G reikšmes, nustatyta, kad HGO_5_100, HGO_5_250 ir HGO_5_500 junginių D ir G modų santykiai yra mažiausi. Tai rodo, kad įvedant 5 % masės malono rūgšties ir P_2O_5 mišinį bei redukciją atliekant 100, 250 ar 500 °C temperatūroje, gaunama mažiausiai defektų turinti grafeninės medžiagos struktūra. Tokią pačią tendenciją galima pastebėti ir termiškai paveiktų CrGO mėginių atveju. Tačiau svarbu atkreipti dėmesį ir į tai, kad redukuojant CrGO mišinius, kuriuose yra 5 % malono rūgšties, π -konjuguotų ryšių sistema yra atkuriamą efektyviau nei HGO atveju. Tai parodo I_D/I_G verčių pokytis prieš ir po redukcijos: CrGO_5_100, CrGO_5_250 ir CrGO_5_500 mėginių I_D/I_G vertės sumažėja per 0,04 ir 0,05, o tomis pačiomis sąlygomis redukuotų HGO mėginių – per 0,01 ir 0,02. Iš gautųjų duomenų taip pat matyti, kad didžiausi G modos poslinkiai (nuo 21 iki 26 cm^{-1}) į mažesnių bangos skaičių pusę yra stebimi CrGO ir 5 % masės malono rūgšties ir P_2O_5 mėginių serijoje. Ryškus raudonasis poslinkis patvirtina, kad šie bandiniai buvo efektyviausiai redukuoti, nesukuriant papildomų defektuotų sričių anglinio mėginio paviršiuje. Be to, galima pastebėti, kad 800 °C temperatūroje susintetintų mėginių D ir G modų intensyvumų santykiai yra didesni už produktų, gautų 100, 250 ar 500 °C temperatūroje. Šio padidėjimo priežastys galėtų būti dvi. Pirma, terminėje grafito oksido redukcijoje naudojamas priedas efektyviai veikia tik iki 500 °C temperatūros arba, antra, 800 °C temperatūroje grafeno lakštai yra labiau suardomi, kas lemia D modos intensyvumo padidėjimą. Kadangi FTIR analizės duomenys

rodo, kad beveik visų 800 °C temperatūroje redukuotų mėginių struktūroje padidėja sp^2 hibridizacijos anglies atomų, todėl labiausiai tikėtina, kad šių produktų I_D/I_G santykis išauga dėl sumažėjusių kristalitų dydžio.

Apibendrinant galima teigti, kad malono rūgšties ir fosforo pentoksido mišinys daro įtaką termiškai redukuotų grafito oksido produktų struktūrai. Nustatyta, kad mažiausiais I_D/I_G santykiais pasižymi termiškai redukuoti mišiniai, kurių sintezėje buvo panaudota 5 % masės malono rūgšties.

3.1.4. Skenuojančios elektroninės mikroskopijos tyrimas

Norint įvertinti termiškai redukuotų grafito oksido miltelių morfologiją, buvo atliktas skenuojančios elektroninės mikroskopijos tyrimas. HGO, CrGO bei visų mėginių, eksfoliuotų 800 °C temperatūroje, SEM vaizdai pateikiami 15 paveiksle.



15 pav. Susintetintų mėginių: a) HGO, b) HGO_800, c) HGO_5_800, d) HGO_10_800, e) CrGO, f) CrGO_800, g) CrGO_5_800, h) CrGO_10_800, SEM paveiksłai.

SEM analizės duomenys rodo, kad susintetintų anglinių mėginių morfologija yra panaši. Grafito oksido produktų (HGO ir CrGO) struktūra sudaryta iš orientuotai išsidėsčiusių, bet raukšlėtų grafeno lakštų. Redukuojant HGO mėginį 800 °C temperatūroje, lakštai aglomeruojasi ir sudaro apie 1 μm dydžio anglinius darinius. HGO_5_800 junginio SEM paveiksle matomi išlenkti, raukšlėti, atsiktinai išsidėstę grafeno lakštai. Tuo tarpu HGO_10_800 mėginys pasižymi gofruota paviršiaus morfologija. Pastebėta, kad eksfoliuojant CrGO produktą 800 °C temperatūroje, grafeno sluoksniai nesudaro aglomeratų, tačiau lakštai yra suskaidomi į mažesnio dydžio, atsiktinai išsidėsčiusius sluoksnius. Gautieji rezultatai taip pat rodo, kad CrGO_5_800 bandinio morfologija yra labai panaši į HGO_10_800. Tuo tarpu redukuojant CrGO 800 °C temperatūroje bei į sistemą įvedant 10 % masės malono rūgšties, tarp atsiktinai išsidėsčiusių grafeno lakštų įsiterpia akytos struktūros aglomeratai.

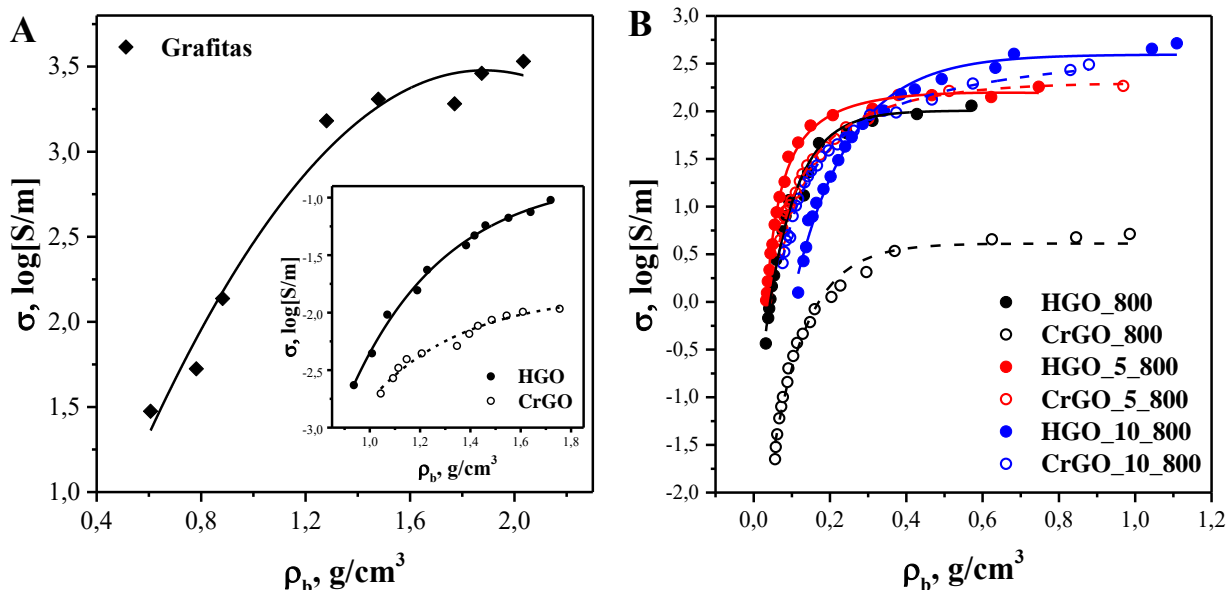
Apibendrinant galima teigti, kad HGO, CrGO ir mėginių, eksfoliuotų 800 °C temperatūroje, struktūra yra sluoksninė. Redukcijos metu atskeliant deguonines funkcines grupes, grafeno lakštai deformuojasi, išsilenkia, o jų paviršius susiraukšlėja.

3.1.5. Elektrinio laidumo nustatymas

Viena iš pagrindinių charakteristikų, lemiančių sėkmingą rGO pritaikymą įvairiose elektrocheminėse sistemose, yra elektrinis laidumas. Dėl šios priežasties buvo nustatytos mėginių

elektrinio laidumo (σ) priklausomybės nuo piltinio tankio (ρ_b) logaritminėje skalėje. Gauti rezultatai pateikiami 16 paveiksle.

16 pav. (A) pavaizduotos grafito, HGO ir CrGO elektrinio laidumo grafinės priklausomybės nuo piltinio tankio logaritminėje skalėje. Gautieji rezultatai rodo, kad anglinių medžiagų elektrinis laidumas didėja, didėjant ρ_b vertei. Piltinis tankis yra apibrėžiamas kaip laisvai supiltos birios medžiagos vienetinio tūrio masė. Pasiekus maksimalias piltinio tankio vertes, elektrinis laidumas yra didžiausias, kadangi dėl artimo dalelių kontakto yra užtikrinamas elektronų judrumas. Atvirkštinis procesas yra stebimas, esant mažoms piltinio tankio reikšmėms. Tuomet σ vertės sumažėja dėl oro plyšių, esančių tarp tiriamosios medžiagos dalelių [54]. Analizuojant 16 (A) pav. duomenis, matyti, kad grafitas yra geras elektros laidininkas. Ši anglies alotropinė atmaina gerai praleidžia elektros srovę dėl struktūroje esančių delokaluotų elektronų. Taip pat tyrimo metu gauta, kad maksimaliai suspaustų grafito miltelių piltinio tankio vertė ($\rho_b = 2,03 \text{ g/cm}^3$) yra labai panaši į literatūroje pateikiamą teorinę jo tankio reikšmę ($\rho = 2,26 \text{ g/cm}^3$) [55]. Taip pat nustatyta, kad HGO ir CrGO yra izoliatoriai. Šių mėginių draustinės juostos vertė padidėja, kadangi grafito oksidacijos metu prisijungusios deguoninės funkcinės grupės suardo π -konjuguotų ryšių tinklą, kuris užtikrina efektyvų elektronų judėjimą. Be to, galima pastebėti, kad CrGO mėginys yra mažiau laidus elektros srovei nei HGO. Šie rezultatai patvirtina, kad CrGO pasižymi didesniu oksidacijos laipsniu ir struktūros defektiškumu nei HGO.



16 pav. A) Grafito elektrinio laidumo priklausomybė nuo piltinio tankio logaritminėje skalėje. (Įtarpe pateiktos HGO ir CrGO elektrinio laidumo priklausomybės nuo piltinio tankio logaritminėje skalėje); B) 800 °C temperatūroje redukuotų mėginių elektrinio laidumo priklausomybės nuo piltinio tankio logaritminėje skalėje.

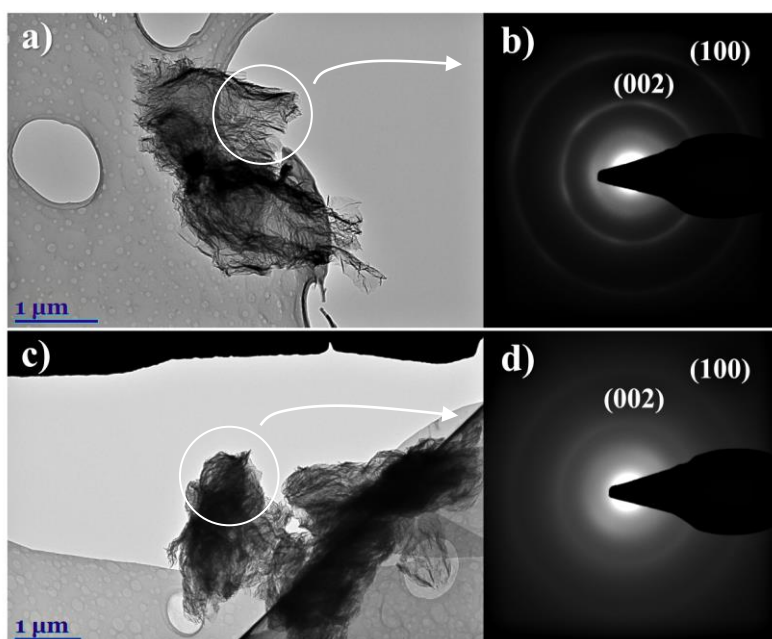
16 (B) pav. pateiktos termiškai redukuotų mėginių elektrinio laidumo priklausomybės nuo piltinio tankio logaritminėje skalėje. Iš gautųjų duomenų matyti, kad termiškai redukuoti mėginiai pasižymi mažesnėmis piltinio tankio vertėmis nei grafitas ar grafito oksido mėginiai. Tai rodo, kad eksfoliacijos metu grafeno lakštai yra suardomi ir gaunama porėta struktūra. Maksimaliai suspaustų termiškai redukuotų grafito oksido miltelių ρ_b vertės svyruoja nuo 0,571 iki 1,11 g/cm^3 . Didžiausiu piltiniu tankiu pasižymi HGO_10_800, o mažiausiu – HGO_800 mėginys. Taip pat gautos priklausomybės rodo, kad atlikus redukciją visų termiškai paveiktų mėginių laidumo vertės išauga,

lyginant su jų pirmtakų (HGO ir CrGO) σ reikšmėmis. Didžiausiu elektriniu laidumu pasižymi produktai, kurių redukcijoje buvo naudojama 10 % masės malono rūgštis, o mažiausiu – eksfoliuoti grafito oksido mėginiai be priedų. Akivaizdūs elektroninių savybių pokyčiai pastebimi termiškai redukuotų CrGO mėginių su priedais atveju. Manoma, kad dėl CrGO, malono rūgštis ir fosforo pentoksido mišinio redukcijos metu susidariusio anglies suboksido sėkmingai atkuriamas CrGO_5_800 ir CrGO_10_800 produktų π -konjuguotų ryšių sistema. Kadangi termiškai redukuoti mėginiai yra laidūs elektros srovei, esant mažoms piltinio tankio reikšmėms, šie angliniai bandiniai gali būti ateityje pritaikomi, kuriant superkondensatorių, biojutiklių ar kuro elementų elektrodines medžiagas.

Apibendrinant galima teigti, kad susintetinti grafito oksido mėginiai yra nelaidūs elektros srovei. Naudojant malono rūgštis ir fosforo pentoksido mišinį grafito oksido terminėje redukcijoje yra pagerinamos grafeninių mėginių elektrinės savybės, kadangi sukuriama sp^2 hibridizuota sritys. Elektrinio laidumo rezultatai patvirtino FTIR analizės duomenis, kad naudojant mišinį, kuriame yra 10 % masės malono rūgštis, yra efektyviausiai atstatoma π -konjuguotų ryšių sistema.

3.1.6. Peršvietimo elektroninės mikroskopijos tyrimas

Siekiant detaliau išnagrinėti termiškai paveiktų mėginių, pasižyminčių didžiausiu elektriniu laidumu, morfologijos ir struktūros pokyčius, buvo atliktas peršvietimo elektroninės mikroskopijos tyrimas. Gautieji HGO_10_800 ir CrGO_10_800 mėginių TEM ir pasirinktos vietos elektronų difrakcijos (SAED) vaizdai pateikiami 17 paveiksle.



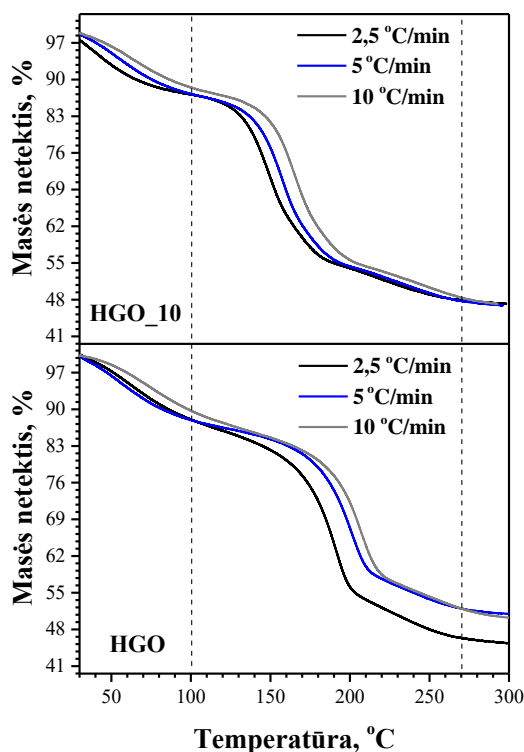
17 pav. a) HGO_10_800 ir c) CrGO_10_800 TEM vaizdai, b) HGO_10_800 ir d) CrGO_10_800 SAED paveikslai.

17 pav. a) ir c) dalyse atitinkamai pateikti HGO_10_800 ir CrGO_10_800 mėginių TEM paveikslai. Gautieji rezultatai rodo, kad abu tiriamieji mėginiai pasižymi defektiška, susiraukšlėjusia, sluoksnine struktūra. CrGO_10_800 TEM paveiksle matyti, kad grafeno lakštai sudaro aglomeratus, o HGO_10_800 atveju produktas sudarytas iš kelių grafeno sluoksnių. Tai rodo, kad redukuojant HGO, malono rūgštis ir fosforo pentoksido mišinį buvo pasiekta efektyvesnė grafeno lakštų

eksfoliacija. 17 pav. b) ir d) dalyse pateikti HGO_10_800 ir CrGO_10_800 SAED vaizdai. Remiantis elektronų difrakcijos ir XRD rezultatais nustatyta, kad tiriamųjų mėginių SAED paveiksluose matomas vidinis žiedas apibūdina grafito (002) kristalografinę plokštumą, o išorinis žiedas žymi grafito oksidui priskiriamą (100) plokštumą [56]. Šie duomenys patvirtina, kad HGO_10_800 ir CrGO_10_800 mėginių struktūra yra tarpinė tarp grafito ir grafito oksido. Taip pat nagrinėjant SAED vaizduose matomų žiedų pobūdį, nustatyta, kad HGO_10_800 mėginio kristališkumo laipsnis yra didesnis nei CrGO_10_800. 17 pav. d) dalyje matomi išplitę žiedai žymi amorfinę anglinio mėginio struktūrą [57]. Apibendrinant galima teigti, kad TEM analizės duomenys patvirtina SEM tyrimo rezultatus.

3.2. Grafito oksido terminio skilimo kinetinė analizė

Grafito oksidas yra energetinė medžiaga, kurios terminio skilimo metu yra išskiriamas didelis energijos kiekis. Todėl siekiant įvertinti šios anglinės medžiagos skilimo kinetinius parametrus, buvo atlikta susintetintų mėginių terminė analizė. Termogravimetrinės ir diferencinės skenuojančios kalorimetrijos kreivės buvo užrašytos dviem mėginiams: HGO bei HGO mišiniui, kuriame yra 10 % masės malono rūgšties ir P₂O₅. Šioje darbo dalyje naudojamas mišinys bus žymimas HGO_10. HGO ir HGO_10 bandinių TG ir DSC kreivės užrašytos, naudojant tris skirtingus temperatūros kėlimo greičius: $\beta = 2,5 \text{ }^\circ\text{C/min}$, $\beta = 5 \text{ }^\circ\text{C/min}$ ir $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C/min}$. Gauti TG analizės rezultatai pateikiami 18 paveiksle, o DSC rezultatai – 19 paveiksle.

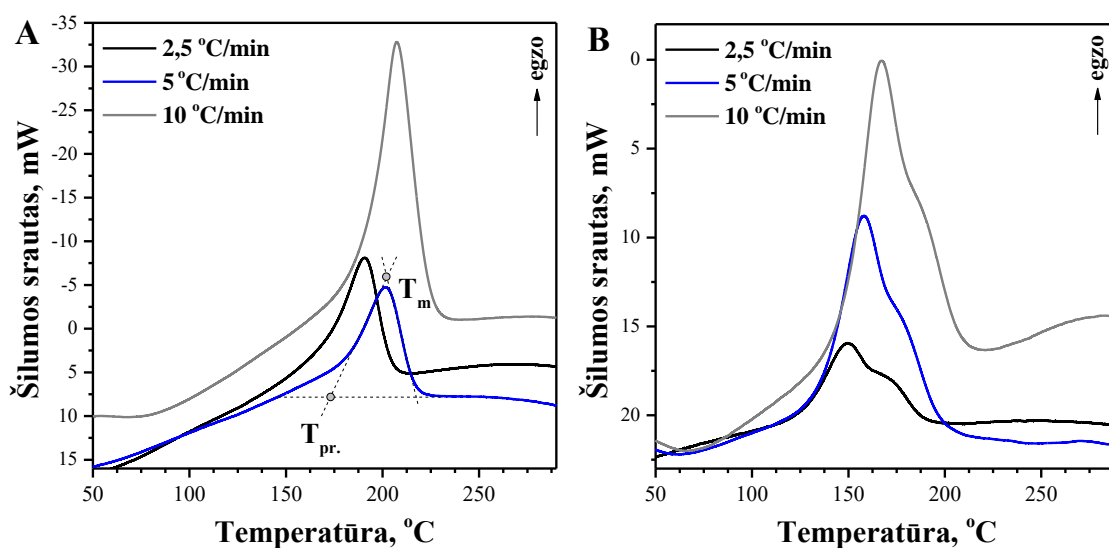


18 pav. HGO ir HGO_10 mėginių TG kreivės, užrašytos naudojant tris temperatūros kėlimo greičius.

18 paveiksle pateiktos HGO ir HGO_10 mėginių termogravimetrinės kreivės, užrašytos, esant trims skirtingiems temperatūros kėlimo greičiams. Nagrinėjant grafito oksido TG analizės rezultatus matyti, kad esant 300 °C temperatūrai didžiausia masės netektis (apie 55 %) stebima, naudojant

$\beta = 2,5 \text{ }^\circ\text{C/min}$. Tuo tarpu kai temperatūros kėlimo greitis yra $5 \text{ }^\circ\text{C/min}$ ir $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$, masės sumažėjimas yra labai panašus ir siekia apie 49 %. HGO TG kreives galima suskirstyti į tris masės netekimo etapus. Literatūroje teigiama, kad pirmame etape nuo 30 iki $100 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūros nuo grafeno lakšto atskyla adsorbuotos/interkaliuotos vandens molekulės. Gautieji rezultatai rodo, kad esant $5 \text{ }^\circ\text{C/min}$ temperatūros kėlimo greičiui, endoterminis dehidratacijos procesas vyksta greičiausiai. Nustatyta, kad $100 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje HGO masė sumažėja apie 12 %. Antrame etape nuo 100 iki $270 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūros stebima hidroksi- ir rūgštinių deguoninių funkcinių grupių pirolizė iki CO, CO₂ ir H₂O [58]. Didžiausia masės netektis šioje stadijoje užfiksuota, naudojant $\beta = 2,5 \text{ }^\circ\text{C/min}$. Trečiame etape (aukštesnėje nei $270 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje) vyksta stabilų funkcinių grupių, tokių kaip fenolis ar chinonas, skilimas bei anglinės struktūros persitvarkymas.

Analizuojant HGO_10 mišinio TG kreives, matyti, kad jos yra panašios į gryno HGO kreives. Nustatyta, kad naudojant tris skirtingus temperatūros kėlimo greičius, HGO_10 masės netektis yra vienoda, esant $300 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrai. Ji lygi – 53 %. Kaip ir HGO atveju, HGO_10 TG kreives galima suskirstyti į tris masės netekimo etapus. Jų temperatūrų intervalai nepasikeitė. Tačiau pastebėta, kad $100 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje masės netektis padidėja ir siekia 13 %. Be to, antrame etape matomas staigus masės sumažėjimas siauresniame temperatūrų intervale ($120\text{--}190 \text{ }^\circ\text{C}$) nei HGO atveju. Tai rodo, kad kaitinant HGO_10, atskyla didesnė dalis labilių deguoninių funkcinių grupių žemesnėje temperatūroje.



19 pav. A) HGO ir B) HGO_10 DSC kreivės, užrašytos naudojant tris skirtingus temperatūros kėlimo greičius.

Gautieji DSC analizės rezultatai rodo, jog HGO ir HGO_10 mėginių terminis skilimas yra egzotermis procesas. Pastebėta, kad 19 (A) ir (B) pav. dalyse matoma egzotermos smailė slenkasi į didesnių temperatūros reikšmių pusę, didinant temperatūros kėlimo greitį β . Tikėtina, kad šį poslinkį lemia šilumos perdavimo vėlavimas kaitinimo metu. Taip pat remiantis 19 pav. duomenimis, buvo nustatytos HGO bei HGO_10 mėginių terminio skilimo pradžios (T_{pr}) ir maksimumo (T_m) temperatūrų vertės bei apskaičiuotos skilimo entalpijų ΔH reikšmės. Gauti rezultatai pateikiami 5 lentelėje. Matyti, kad įvedus malono rūgšties ir fosforo pentoksido mišinį, pakinta DSC smailės padėtis – ji pasislenka į mažesnių temperatūros verčių sritį nepriklausomai nuo naudojamo kaitinimo greičio. Pavyzdžiui, parenkant temperatūros kėlimo greitį $\beta = 2,5 \text{ }^\circ\text{C/min}$, T_{pr} vertė pakinta nuo $166,7 \text{ }^\circ\text{C}$ iki $125,3 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūros, o T_m dydis – nuo $190,7 \text{ }^\circ\text{C}$ iki $149,6 \text{ }^\circ\text{C}$. Kai $\beta = 5 \text{ }^\circ\text{C/min}$, T_{pr}

vertė sumažėja nuo 173,0 °C iki 133,5 °C, o T_m – nuo 201,4 °C iki 158,1 °C. Naudojant 10 °C/min kaitinimo greitį, skilimo pradžios temperatūra pakinta nuo 186,7 °C iki 140,3 °C, o T_m dydis – nuo 207,4 °C iki 167,3 °C. Tai rodo, kad malono rūgštis ir P_2O_5 mišinio įvedimas padidina grafito oksido reakingumą žemesnėse temperatūrose. Nustatyta, kad didžiausias T_m vertės pokytis stebimas, naudojant 5 °C/min temperatūros kėlimo greitį, o mažiausias – 10 °C/min.

5 lentelė. HGO ir HGO_10 mėginių DSC kreivių $T_{pr.}$, T_m vertės bei apskaičiuotos ΔH reikšmės.

	β (°C/min)	$T_{pr.}$ (°C)	T_m (°C)	ΔH (J/g)
HGO	2,5	166,7	190,7	1449,52
	5	173,0	201,4	1477,89
	10	186,7	207,4	1534,12
HGO_10	2,5	125,3	149,6	1083,47
	5	133,5	158,1	1169,65
	10	140,3	167,3	1296,88

Keičiant temperatūros kėlimo greitį, pakinta ne tik DSC smailės padėtis, bet ir egzoterminio virsmo metu išskiriamas šilumos kiekis. Apskaičiuotos HGO skilimo entalpijos vertės yra labai panašios į pateiktas literatūroje [32,59]. Nagrinėjant 5 lentelėje pateiktas HGO ir HGO_10 skilimo entalpijos vertes, galima pastebėti, kad didinant β dydį, didėja išskiriamos energijos kiekis. Taip pat matyti, jog grafito oksido be priedų ΔH vertės yra didesnės už HGO_10. Labiausiai entalpijos vertė sumažėja (per 366,05 J/g), naudojant 2,5 °C/min temperatūros kėlimo greitį, o mažiausiai (per 237,24 J/g) – 10 °C/min. Tikėtina, kad skylant HGO_10 mišiniui išsiskiriamas mažesnis šilumos kiekis dėl malono rūgštis endoterminio skilimo.

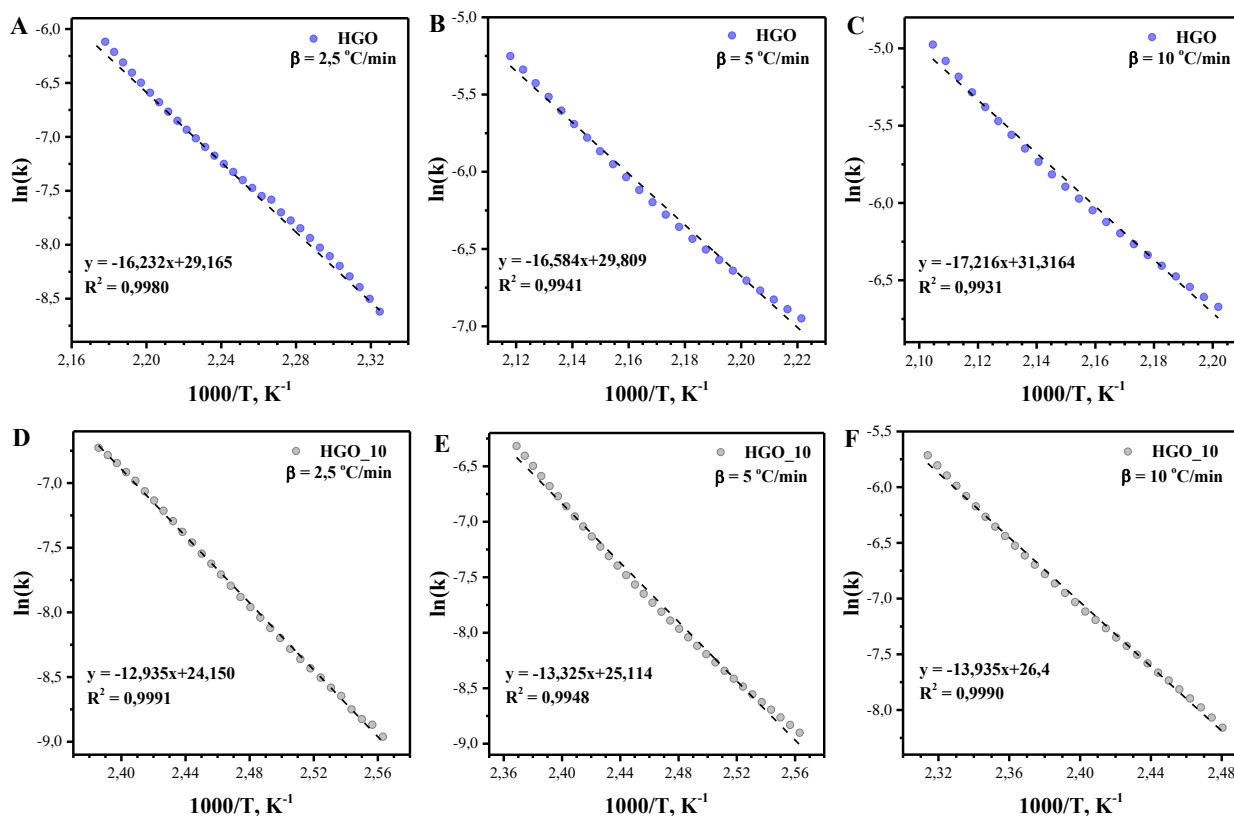
Šiame darbe HGO ir HGO_10 mėginių terminio skilimo aktyvacijos energijų E_a vertės apskaičiuotos, naudojant DSC rezultatus ir tris skirtingus kinetikos modelius: Borchardt-Daniels, Ozawa bei Kissinger. Gautos aktyvacijos energijos pateiktos 6 lentelėje, o priklausomybės $\ln(k)$ vs. $1000/T$, $\log(\beta)$ vs. $1000/T$ ir $\ln(\beta/T_m^2)$ vs. $1000/T$ atitinkamai pavaizduotos 20, 21 ir 22 paveiksluose.

6 lentelė. Skirtingais metodais apskaičiuotos HGO ir HGO_10 terminio skilimo aktyvacijos energijos.

	Borchardt-Daniels metodas				Ozawa metodas		Kissinger metodas	
	β (°C/min)	n	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2
HGO	2,5	0,7	134,96	0,9980	142,10	0,9713	141,59	0,9682
	5	0,7	137,88	0,9941				
	10	0,7	143,12	0,9931				
HGO_10	2,5	0,7	107,53	0,9991	115,29	0,9999	114,07	0,9999
	5	0,7	110,79	0,9948				
	10	0,7	115,86	0,9990				

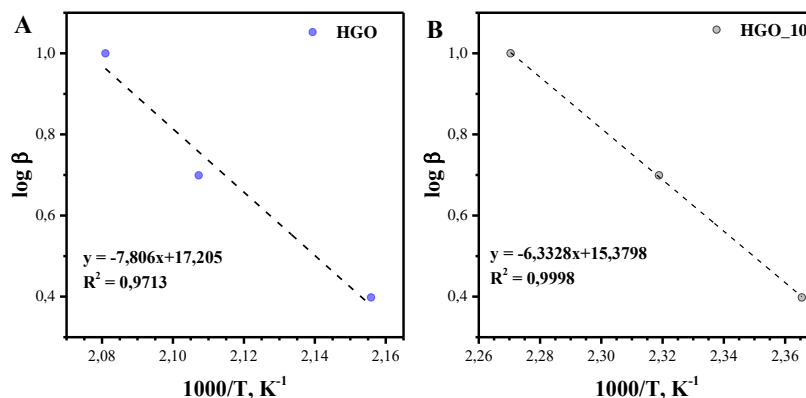
20 paveiksle pavaizduotos pagal Borchardt-Daniels metodą gautos HGO ir HGO_10 mėginių $\ln(k)$ priklausomybės nuo $1000/T$, esant skirtingiems temperatūros kėlimo greičiams. Nustatyta, kad HGO terminio skilimo E_a vertės priklauso nuo temperatūros kėlimo greičio: didinant β , didėja

aktyvacijos energija (6 lentelė). Gautieji duomenys rodo, kad apskaičiuotos HGO_10 aktyvacijos energijos vertės yra apie 27 kJ/mol mažesnės už HGO. Tai parodo, kad grafito oksido skilimas, esant malono rūgštis ir fosforo pentoksido mišiniui, vyksta greičiau nei skylant tik grynam HGO. Nustatyta, kad HGO_10 mišinio E_a vertės taip pat didėja, didėjant temperatūros kėlimo greičiui. Be to, brėžiant tieses, buvo nustatytas terminio grafito oksido skilimo reakcijos laipsnis. Tiek HGO, tiek HGO_10 mėginams šis dydis lygus 0,7. Gautas reakcijos laipsnis sutampa su Qui mokslininkų grupės publikuotais rezultatais [32]. Nustatyta n vertė patvirtina, kad grafito oksido skilimo mechanizmas yra sudėtingas procesas ir vyksta keliomis stadijomis.

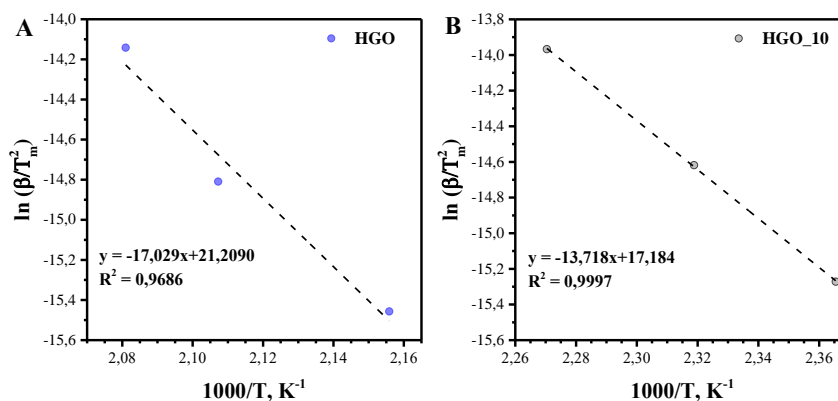


20 pav. Pagal Borchardt-Daniels metodą gautos HGO ir HGO_10 mėginių $\ln(k)$ priklausomybės nuo $1000/T$, esant skirtingiems temperatūros kėlimo greičiams ir kai $n = 0,7$.

21 paveiksle yra pateiktos, remiantis Ozawa metodu, nubrėžtos HGO ir HGO_10 bandinių $\log(\beta)$ priklausomybės nuo $1000/T$. Apskaičiuota, kad HGO skilimo aktyvacijos energija yra 142,10 kJ/mol, o HGO_10 mišinio E_a vertė sumažėja ir yra lygi 115,29 kJ/mol (6 lentelė). 22 paveiksle pavaizduotos pagal Kissinger modelį gautos HGO ir HGO_10 produktų $\ln(\beta/T_m^2)$ priklausomybės nuo $1000/T$. 6 lentelės duomenys rodo, kad Kissinger metodu apskaičiuotos HGO ir HGO_10 mėginių skilimo aktyvacijos energijos yra labai panašios į Ozawa metodu gautas E_a reikšmes. HGO produkto E_a skiriasi mažiau nei 0,5 %, o HGO_10 – apie 1 %. Apibendrinant skilimo aktyvacijos energijų vertes, galima teigti, kad HGO_10 mėginiui reikia suteikti mažiau energijos, kad prasidėtų skilimo procesas. Vadinasi, HGO_10 yra mažiau termiškai stabilus mėginys nei HGO.



21 pav. Remiantis Ozawa metodu gautos A) HGO ir B) HGO_10 $\ln(\beta)$ priklausomybės nuo $1000/T$.



22 pav. Remiantis Kissinger metodu gautos A) HGO ir B) HGO_10 $\ln(\beta/T_m^2)$ priklausomybės nuo $1000/T$.

Apibendrinant kinetinės analizės duomenis galima teigti, kad malono rūgštis ir fosforo pentoksido mišinys keičia grafito oksido termines savybes. Nustatyta, kad HGO_10 mėginys dėl mažesnės skilimo aktyvacijos energijos skyla žemesnėje temperatūroje nei HGO. Be to, HGO_10 skilimo metu išskiriamas mažesnis šilumos kiekis. Vadinasi, naudojamas priedas daro teigiamą įtaką ne tik struktūrinėms grafeninės medžiagos savybėms, bet ir saugesniam redukcijos vykdymui.

IŠVADOS

1. Susintetinti du skirtingi grafito oksido mėginiai: HGO ir CrGO. Remiantis rentgenodifrakcinės analizės rezultatais nustatyta, kad HGO tarpplokštuminis atstumas d_{001} lygus 0,7971 nm, o CrGO – 0,8631 nm. Fourier transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopijos tyrimas parodė, kad abiejų grafito oksido produktų paviršiuje yra hidroksi-, karboksi-, karbonil-, epoksi- ir fenolinės ir chinoninės deguoninės funkcinės grupės. Ištyrus paruoštus mėginius Raman sklaidos spektroskopijos ir skenuojančios elektroninės mikroskopijos metodais nustatyta, kad CrGO mėginys pasižymi defektiškesne struktūra nei HGO. Nustatyta, kad HGO ir CrGO yra izoliatoriai.

2. Susintetinti 24 termiškai redukuoti CrGO ir HGO junginiai, parenkant keturias redukcijos temperatūras (100, 250, 500 ir 800 °C) bei naudojant tris grafito oksido ir priedų santykius (į mišinį įvesta 0, 5 ir 10 % masės malono rūgšties).

3. Atlikus rentgenodifrakcinę analizę, pastebėta, kad termiškai redukuoti grafito oksido, malono rūgšties ir fosforo pentoksido mišiniai yra mažo kristališkumo laipsnio. Fourier transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopijos metodu nustatyta, kad termiškai redukuotų mėginių paviršiuje išlieka hidroksi-, karboksi-, epoksi- ir fenolinės funkcinės grupės, tačiau HGO_10_800 ir CrGO_10_800 mėginių sintezės metu yra sukuriamos sp^2 hibridizuotos sritys. Atliktas elektrinio laidumo matavimas parodė, kad mėginiai atkaitinti 800 °C temperatūroje pasižymi didžiausiu elektriniu laidumu, lyginant su mėginiais be priedų. Remiantis Raman sklaidos spektroskopijos rezultatais, nustatyta, kad mažiausiu defektiškumu pasižymi termiškai redukuoti mišiniai, kurių sintezėje buvo panaudota 5 % masės malono rūgšties. Skenuojančios ir peršvietimo elektroninės mikroskopijos vaizdai patvirtino, kad termiškai paveikti mėginiai yra sluoksninės struktūros, tačiau gauti lakštai yra raukšlėti ir deformuoti. Gautieji pasirinktos srities elektronų difrakcijos rezultatai parodė, kad HGO_10_800 mėginys yra kristališkesnės struktūros nei CrGO_10_800.

4. Atlikus HGO ir HGO, malono rūgšties ir fosforo pentoksido mišinio termogravimetrijos ir diferencinės skenuojančios kalorimetrijos analizę, paaiškėjo, kad egzoterminio skilimo metu išskiriamas šilumos kiekis priklauso nuo temperatūros kėlimo greičio. Nustatyta, kad naudojant priedą, labiausiai entalpijos vertė sumažėja (per 366,05 J/g), naudojant 2,5 °C/min temperatūros kėlimo greitį, o mažiausiai (per 237,24 J/g) – 10 °C/min. Remiantis Borchardt-Daniels, Ozawa ir Kissinger kinetikos modeliais, apskaičiuota, kad HGO skilimo aktyvacijos energija yra didesnė už HGO, malono rūgšties ir P_2O_5 mišinio E_a vertę. Nustatytas grafito oksido terminio skilimo reakcijos laipsnis yra lygus 0,7. Gautieji gryno grafito oksido skilimo reakcijos kinetiniai parametrai yra panašūs į literatūroje pateikiamus duomenis.

LITERATŪROS ŠALTINIAI

- [1] G. Yang, L. Li, W.B. Lee, M.C. Ng, Structure of graphene and its disorders: a review, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 19 (2018) 613–648. <https://doi.org/10.1080/14686996.2018.1494493>.
- [2] H.C. Lee, W.W. Liu, S.P. Chai, A.R. Mohamed, A. Aziz, C.S. Khe, N.M.S. Hidayah, U. Hashim, Review of the synthesis, transfer, characterization and growth mechanisms of single and multilayer graphene, *RSC Adv.* 7 (2017) 15644–15693. <https://doi.org/10.1039/C7RA00392G>.
- [3] W. Choi, I. Lahiri, R. Seelaboyina, Y.S. Kang, Synthesis of graphene and its applications: A review, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 35 (2010) 52–71. <https://doi.org/10.1080/10408430903505036>.
- [4] P. Solís-Fernández, M. Bissett, H. Ago, Synthesis, structure and applications of graphene-based 2D heterostructures, *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017) 4572–4613. <https://doi.org/10.1039/c7cs00160f>.
- [5] S. Pei, H.M. Cheng, The reduction of graphene oxide, *Carbon N. Y.* 50 (2012) 3210–3228. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.11.010>.
- [6] H. Tan, D. Wang, Y. Guo, Thermal growth of graphene: A review, *Coatings.* 8 (2018). <https://doi.org/10.3390/coatings8010040>.
- [7] X.J. Lee, B.Y.Z. Hiew, K.C. Lai, L.Y. Lee, S. Gan, S. Thangalazhy-Gopakumar, S. Rigby, Review on graphene and its derivatives: Synthesis methods and potential industrial implementation, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 98 (2019) 163–180. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.10.028>.
- [8] C. Gómez-Navarro, J.C. Meyer, R.S. Sundaram, A. Chuvilin, S. Kurasch, M. Burghard, K. Kern, U. Kaiser, Atomic structure of reduced graphene oxide, *Nano Lett.* 10 (2010) 1144–1148. <https://doi.org/10.1021/nl9031617>.
- [9] M. Acik, Y.J. Chabal, A Review on Reducing Graphene Oxide for Band Gap Engineering, *J. Mater. Sci. Res.* 2 (2012). <https://doi.org/10.5539/jmsr.v2n1p101>.
- [10] I. Sengupta, S. Chakraborty, M. Talukdar, S.K. Pal, S. Chakraborty, Thermal reduction of graphene oxide: How temperature influences purity, *J. Mater. Res.* 33 (2018) 4113–4122. <https://doi.org/10.1557/jmr.2018.338>.
- [11] M.R. Karim, S. Hayami, Chemical, Thermal, and Light-Driven Reduction of Graphene Oxide: Approach to Obtain Graphene and its Functional Hybrids, in: *Graphene Mater. - Adv. Appl., InTech*, 2017. <https://doi.org/10.5772/67808>.
- [12] Y. Qiu, F. Guo, R. Hurt, I. Külaots, Explosive thermal reduction of graphene oxide-based materials: Mechanism and safety implications, *Carbon N. Y.* 72 (2014) 215–223. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.02.005>.
- [13] T. Xu, L. Sun, Structural defects in graphene, Elsevier Ltd, 2018. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102053-1.00005-3>.
- [14] H.C. Schniepp, J.L. Li, M.J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonson, D.H. Adamson, R.K. Prud'homme, R. Car, D.A. Seville, I.A. Aksay, Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 8535–8539. <https://doi.org/10.1021/jp060936f>.
- [15] H. Bin Zhang, J.W. Wang, Q. Yan, W.G. Zheng, C. Chen, Z.Z. Yu, Vacuum-assisted synthesis of graphene from thermal exfoliation and reduction of graphite oxide, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 5392–5397. <https://doi.org/10.1039/c1jm10099h>.
- [16] G.T.T. Le, J. Manyam, P. Opaprakasit, N. Chanlek, N. Grisdanurak, P. Sreearunothai,

Divergent mechanisms for thermal reduction of graphene oxide and their highly different ion affinities, *Diam. Relat. Mater.* 89 (2018) 246–256. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.09.006>.

[17] A. Kaniyoor, T.T. Baby, T. Arockiadoss, N. Rajalakshmi, S. Ramaprabhu, Wrinkled graphenes: A study on the effects of synthesis parameters on exfoliation-reduction of graphite oxide, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 17660–17669. <https://doi.org/10.1021/jp204039k>.

[18] X. Li, H. Wang, J.T. Robinson, H. Sanchez, G. Diankov, H. Dai, Simultaneous nitrogen doping and reduction of graphene oxide, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 15939–15944. <https://doi.org/10.1021/ja907098f>.

[19] X. Wang, G. Sun, P. Routh, D.H. Kim, W. Huang, P. Chen, Heteroatom-doped graphene materials: Syntheses, properties and applications, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 7067–7098. <https://doi.org/10.1039/c4cs00141a>.

[20] P. Düngen, R. Schlögl, S. Heumann, Non-linear thermogravimetric mass spectrometry of carbon materials providing direct speciation separation of oxygen functional groups, *Carbon N. Y.* 130 (2018) 614–622. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.01.047>.

[21] C. Botas, P. Álvarez, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, M.D. Gutiérrez, F. Rodríguez-Reinoso, R. Menéndez, Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation-reduction of graphite oxide, *Carbon N. Y.* 52 (2013) 476–485. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.09.059>.

[22] P. Zhang, Z. Li, S. Zhang, G. Shao, Recent Advances in Effective Reduction of Graphene Oxide for Highly Improved Performance Toward Electrochemical Energy Storage, *Energy Environ. Mater.* 1 (2018) 5–12. <https://doi.org/10.1002/eem2.12001>.

[23] 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/sml.200901934>.

[24] Y. Liang, J. Frisch, L. Zhi, H. Norouzi-Arasi, X. Feng, J.P. Rabe, N. Koch, K. Müllen, Transparent, highly conductive graphene electrodes from acetylene-assisted thermolysis of graphite oxide sheets and nanographene molecules, *Nanotechnology*. 20 (2009). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/43/434007>.

[25] J.E. House, Chemistry of Nonmetallic Elements I. Hydrogen, Boron, Oxygen, and Carbon, in: *Inorg. Chem.*, Elsevier, 2013: pp. 393–437. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-385110-9.00013-3>.

[26] R.K. Singh, R. Kumar, D.P. Singh, Graphene oxide: Strategies for synthesis, reduction and frontier applications, *RSC Adv.* 6 (2016) 64993–65011. <https://doi.org/10.1039/C6RA07626B>.

[27] I. Šakinyte, J. Barkauskas, J. Gaidukevič, J. Razumiene, Thermally reduced graphene oxide: The study and use for reagentless amperometric d-fructose biosensors, *Talanta*. 144 (2015) 1096–1103. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.07.072>.

[28] S. Mao, G. Lu, K. Yu, Z. Bo, J. Chen, Specific protein detection using thermally reduced graphene oxide sheet decorated with gold nanoparticle-antibody conjugates, *Adv. Mater.* 22 (2010) 3521–3526. <https://doi.org/10.1002/adma.201000520>.

[29] A.A. Ensafi, H.A. Alinajafi, B. Rezaei, Thermally reduced graphene oxide/polymelamine formaldehyde nanocomposite as a high specific capacitance electrochemical supercapacitor electrode, *J. Mater. Chem. A* 6 (2018) 6045–6053. <https://doi.org/10.1039/c7ta10825g>.

[30] M. Coros, C. Socaci, S. Pruneanu, F. Pogacean, M.C. Rosu, A. Turza, L. Magerusan, Thermally reduced graphene oxide as green and easily available adsorbent for Sunset yellow decontamination, *Environ. Res.* 182 (2020) 109047. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.109047>.

- [31] P. Lakhe, D.L. Kulhanek, W. Sun, B. Zhang, M.J. Green, M.S. Mannan, Calorimetry of explosive thermal decomposition of graphite oxide, *J. Hazard. Mater.* 366 (2019) 275–281. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.11.100>.
- [32] Y. Qiu, F. Collin, R.H. Hurt, I. Külaots, Thermochemistry and kinetics of graphite oxide exothermic decomposition for safety in large-scale storage and processing, *Carbon N. Y.* 96 (2016) 20–28. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.09.040>.
- [33] E.L. Evans, J. de, A. Martin-Rodriguez, F. Rodriguez-Reinoso, Kinetics of the formation of graphite oxide, *Carbon N. Y.* 13 (1975) 461–464. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(75\)90045-7](https://doi.org/10.1016/0008-6223(75)90045-7).
- [34] Z. Sofer, O. Jankovský, P. Šimek, D. Sedmidubský, J. Šturala, J. Kosina, R. Mikšová, A. Macková, M. Mikulics, M. Pumera, Insight into the mechanism of the thermal reduction of graphite oxide: Deuterium-labeled graphite oxide is the key, *ACS Nano.* 9 (2015) 5478–5485. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b01463>.
- [35] M. Acik, G. Lee, C. Mattevi, A. Pirkle, R.M. Wallace, M. Chhowalla, K. Cho, Y. Chabal, The role of oxygen during thermal reduction of graphene oxide studied by infrared absorption spectroscopy, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 19761–19781. <https://doi.org/10.1021/jp2052618>.
- [36] V. Rani, R.C. Srivastava, H.M. Agarwal, M.G.H. Zaidi, Non-Isothermal Decomposition Kinetics of Various Carbon Allotropes under Air Atmosphere, *Mater. Today Proc.* 4 (2017) 9471–9475. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.06.206>.
- [37] T.U. Materials, S. Calorimeters, D.T. Analyz-, R. Kinetics, Standard Method for Estimating Kinetic Parameters by Differential Scanning Calorimeter Using the Borchardt and Daniels Method 1, 14 (2003) 1–9.
- [38] N. Koga, Ozawa's kinetic method for analyzing thermoanalytical curves: History and theoretical fundamentals, *J. Therm. Anal. Calorim.* 113 (2013) 1527–1541. <https://doi.org/10.1007/s10973-012-2882-5>.
- [39] T. Unstable, M. Using, D.T. Ana-, S. Calorimeters, D. Method, T. Analysis, Standard Test Method for Kinetic Parameters for Thermally Unstable Materials by Differential Scanning Calorimetry Using the Kissinger, (2015) 1–11. <https://doi.org/10.1520/E2890-12.2>.
- [40] K. Yin, H. Li, Y. Xia, H. Bi, J. Sun, Z. Liu, L. Sun, Thermodynamic and Kinetic Analysis of Lowtemperature Thermal Reduction of Graphene Oxide, *Nano-Micro Lett.* 3 (2011) 51–55. <https://doi.org/10.1007/bf03353652>.
- [41] 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>.
- [42] W.S. Hummers, R.E. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 1339. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>.
- [43] L. V. Mikhalchenko, 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>.
- [44] V.A. Logvinenko, S.B. Aliev, V.A. Bolotov, D.N. Dybtsev, V.P. Fedin, Thermal (kinetic) stability of inclusion compounds on the basis of porous metal–organic frameworks: Dependence on the guest and framework properties, *J. Therm. Anal. Calorim.* 127 (2017) 779–787. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5398-6>.
- [45] J.A. Luceño-Sánchez, G. Maties, C. Gonzalez-Arellano, A.M. Diez-Pascual, Synthesis and characterization of graphene oxide derivatives via functionalization reaction with hexamethylene

- diisocyanate, *Nanomaterials*. 8 (2018) 1–6. <https://doi.org/10.3390/nano8110870>.
- [46] V. Țucureanu, A. Matei, A.M. Avram, FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 46 (2016) 502–520. <https://doi.org/10.1080/10408347.2016.1157013>.
- [47] W. Peng, H. Li, Y. Hu, Y. Liu, S. Song, Characterisation of reduced graphene oxides prepared from natural flaky, lump and amorphous graphites, *Mater. Res. Bull.* 78 (2016) 119–127. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.02.034>.
- [48] N. Sharma, V. Sharma, R. Vyas, M. Kumari, A. Kaushal, R. Gupta, S.K. Sharma, K. Sachdev, A new sustainable green protocol for production of reduced graphene oxide and its gas sensing properties, *J. Sci. Adv. Mater. Devices.* (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2019.07.005>.
- [49] V. Le Borgne, H. Bazi, T. Hayashi, Y.A. Kim, M. Endo, M.A. El Khakani, Hydrogen-assisted pulsed KrF-laser irradiation for the in situ photoreduction of graphene oxide films, *Carbon N. Y.* 77 (2014) 857–867. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.05.090>.
- [50] F.T. Johra, J.W. Lee, W.G. Jung, Facile and safe graphene preparation on solution based platform, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 2883–2887. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.11.022>.
- [51] T.K. Das, S. Banerjee, A. Kumar, A.K. Debnath, V. Sudarsan, Electrochemical performance of hydrothermally synthesized N-Doped reduced graphene oxide electrodes for supercapacitor application, *Solid State Sci.* 96 (2019) 105952. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.105952>.
- [52] R. Muzyka, S. Drewniak, T. Pustelny, M. Chrubasik, G. Gryglewicz, Characterization of graphite oxide and reduced graphene oxide obtained from different graphite precursors and oxidized by different methods using Raman spectroscopy, *Materials (Basel)*. 11 (2018) 15–17. <https://doi.org/10.3390/ma11071050>.
- [53] D.L. Silva, J.L.E. Campos, T.F.D. Fernandes, J.N. Rocha, L.R.P. Machado, E.M. Soares, D.R. Miquita, H. Miranda, C. Rabelo, O.P. Vilela Neto, A. Jorio, L.G. Cançado, Raman spectroscopy analysis of number of layers in mass-produced graphene flakes, *Carbon N. Y.* 161 (2020) 181–189. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.01.050>.
- [54] J. Gaidukevič, R. Pauliukaitė, G. Niaura, I. Matulaitienė, O. Opuchovič, A. Radzevič, G. Astromskas, V. Bukauskas, J. Barkauskas, Synthesis of reduced graphene oxide with adjustable microstructure using regioselective reduction in the melt of boric acid: Relationship between structural properties and electrochemical performance, *Nanomaterials*. 8 (2018). <https://doi.org/10.3390/nano8110889>.
- [55] C. Ayyappadas, O.S. Shanu, A. Vijayan, I.A. Mohammed, V. Vishnu, M. Shamnadh, Effect of graphene, SiC and graphite addition on hardness, microstructure and electrical conductivity of microwave sintered copper MMCs fabricated by powder metallurgy route, *J. Phys. Conf. Ser.* 1355 (2019). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1355/1/012035>.
- [56] N.P.D. Ngidi, M.A. Ollengo, V.O. Nyamori, Precursors on the Physicochemical , Optical , Nitrogen-Doped Reduced Graphene Oxide, (2019).
- [57] M.A. Asadabad, M.J. Eskandari, Modern Electron Microscopy in Physical and Life Sciences, *Mod. Electron Microsc. Phys. Life Sci.* (2016) 3–26. <https://doi.org/10.5772/60494>.
- [58] E. Aliyev, V. Filiz, M.M. Khan, Y.J. Lee, C. Abetz, V. Abetz, Structural characterization of graphene oxide: Surface functional groups and fractionated oxidative debris, *Nanomaterials*. 9 (2019). <https://doi.org/10.3390/nano9081180>.
- [59] A.G. Bannov, M. V. Popov, P.B. Kurmashov, Thermal analysis of carbon nanomaterials: advantages and problems of interpretation, *J. Therm. Anal. Calorim.* (2020). <https://doi.org/10.1007/s10973-020-09647-2>.

SANTRAUKA

VILNIAUS UNIVERSITETAS CHEMIJOS IR GEOMOKSLŲ FAKULTETAS

RŪTA AUKŠTAKOJYTĖ

Grafito oksido terminės redukcijos reakcijos kinetikos ir susidarančių produktų tyrimas

Grafenas dėl savo unikalių fizikocheminių savybių yra naudojamas, kuriant inovatyvias superkondensatorių, biojutiklių ar kuro elementų elektrodines medžiagas. Vis dėlto pagrindinė problema, kurią reikia išspręsti prieš plačiau taikant grafeną, yra šios anglinės medžiagos gamyba dideliais kiekiais su minimaliais grafeno lakšto struktūros pažeidimais, kurie pakeičia ne tik grafeno elektrinį ir šiluminį laidumą, bet ir kitas mechanines, fizikines bei chemines savybes. Todėl šio darbo tikslas buvo termiškai redukuoti grafito oksido (GO) mėginius su priedais, įvertinti gautų produktų struktūros pokyčius ir defektiškumą bei atlikti GO terminio skilimo reakcijos kinetikos tyrimą. Darbe išanalizuota malono rūgšties ir P_2O_5 priedo, temperatūros bei skirtingų GO mėginių įtaka termiškai paveiktų produktų struktūrinėms savybėms. Redukuotų mėginių struktūros pokyčiai nustatyti, atlikus rentgenodifrakcinę analizę, Fourier transformacijos infraraudonųjų spindulių ir Raman sklaidos spektroskopijos tyrimus. Paruoštų bandinių morfologija įvertinta skenuojančios ir peršvietimo elektroninių mikroskopijų metodais. Elektrinės mėginių savybės buvo iširtos, nubrėžus grafines elektrinio laidumo priklausomybes nuo piltinio tankio logaritminėje skalėje. Gautieji duomenys parodė, kad terminės redukcijos metu grafeno lakštai deformuojasi, išsilenkia, o jų paviršius susiraukšlėja. Be to, įvertinta, kad termiškai redukuotiems mėginiams yra būdinga polikristalinė grafitinė struktūra. Taip pat nustatyta, kad buvo pasiekta dalinė GO mėginių redukcija, kadangi produktų paviršiuje išliko hidroksi-, karboksi-, karbonil-, chinoninės ir fenolinės funkcinės grupės. Elektrinio laidumo matavimai parodė, kad didžiausiu elektriniu laidumu pasižymėjo mėginiai, gauti atliekant terminę GO redukciją 800 °C temperatūroje ir naudojant priedo mišinį, kuriame yra 10 % masės malono rūgšties.

Antroje šio darbo dalyje atlikta GO terminio skilimo reakcijos kinetikos parametrų analizė. Gryno GO ir GO mišinio, kuriame yra 10 % masės malono rūgšties terminis stabilumas įvertintas, atlikus termogravimetrinę analizę. Panaudojant diferencinės skenuojančios kalorimetrijos tyrimo rezultatus ir tris kinetikos modelius: Borchardt-Daniels, Ozawa ir Kissinger, apskaičiuotas GO terminio skilimo reakcijos aktyvacijos energijos vertės. Nustatyta, kad įvedamas malono rūgšties ir P_2O_5 mišinys padidina GO reakingumą. Apskaičiuotos skilimo entalpijos reikšmės parodė, kad naudojamas priedas sumažina išskiriamą šilumos kiekį. Taip pat buvo nustatytas GO ir GO mišinio su priedais terminio skilimo reakcijos laipsnis, kuris lygus 0,7. Gauti gryno GO skilimo reakcijos kinetinių parametrų rezultatai yra labai panašūs į duomenis pateikiamus literatūroje.

SUMMARY

VILNIUS UNIVERSITY
FACULTY OF CHEMISTRY AND GEOSCIENCES

RŪTA AUKŠTAKOJYTĖ

Thermal Reduction Reaction of Graphite Oxide: Investigation of Kinetics and Products

Graphene is used in the development of innovative electrode materials for supercapacitors, biosensors or fuel cells due to its unique physicochemical properties. However, in order for the application of graphene to become widespread some problems need to be solved. The main one being related to the difficulties during its large-scale production. Since any damage to the graphene sheet structure may cause changes to the vast majority of its properties. These properties include not only electrical and thermal conductivity, but also the mechanical, physical and chemical behaviors. Therefore, the aim of this work was to thermally reduce graphite oxide (GO) samples in presence of additives, to evaluate the structural changes and defect properties of the obtained products and to perform a study of the thermal decomposition reaction kinetics of GO. The influence of malonic acid and P₂O₅ additives, temperature and different initial GO samples on the structural properties of thermally treated products was analysed. Changes in the structure that occurred during the reduction were determined by X-ray diffraction, Fourier transform infrared and Raman scattering spectroscopies. The morphology of the obtained products was evaluated using scanning and transmission electron microscopy methods. The electrical properties of the samples were investigated by plotting the dependencies of the electrical conductivity against the bulk density on a logarithmic scale. The obtained data showed that during thermal reduction, graphene sheets tend to deform, bend, and their surface wrinkles. In addition to that, thermally reduced samples were determined to have a polycrystalline graphite structure. Mainly partial reduction of GO samples was achieved since hydroxy, carboxy, carbonyl, quinone and phenolic functional groups remained on the surface of the products. Electrical conductivity measurements showed that sample that was reduced at 800 °C with a malonic acid additive of 10 % by mass exhibited the highest value.

In the second part of this work, the analysis of GO thermal decomposition reaction kinetic parameters was performed. Thermal stability of pure GO and a mixture containing GO with 10 % by mass of malonic acid was evaluated by thermogravimetric analysis. Using the results of differential scanning calorimetry measurements and three kinetic models: Borchardt-Daniels, Ozawa, and Kissinger, activation energy values for the thermal decomposition reaction of GO were calculated. The addition of malonic acid and P₂O₅ mixture was found to increase the reactivity of GO. While the calculated enthalpy values for the decomposition showed that the additives reduced the amount of heat that was released. The degree of thermal decomposition reaction for GO and GO mixture with additives was also determined to be 0.7. The obtained kinetic parameters for pure GO are very similar to the data reported in the literature.