

VILNIAUS UNIVERSITETAS

INGA STANKEVIČIENĖ

ANGLINIŲ NANOSTRUKTŪRŲ SINTEZĖ IR DANGŲ GAMYBA

Daktaro disertacija
Fiziniai mokslai, chemija (03 P)

Vilnius, 2012

Disertacija rengta 2006–2012 metais Vilniaus universitete

Mokslinis vadovas:

prof. dr. Jurgis Barkauskas (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03 P)

Konsultantė:

dr. Inga Grigoravičiūtė-Purionienė (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03 P)

Turinys

Žymėjimai ir sutrumpinimai	5
Įvadas	7
1. Literatūros apžvalga.....	11
1.1. Anglinės nanometrinės struktūros.....	11
1.1.1. Angliniai nanovamzdeliai.....	11
1.1.1.1. Anglinių nanovamzdelių struktūra, tipai ir savybės	11
1.1.1.2. Anglinių nanovamzdelių sintezė chemiškai nusodinant iš garų fazės ir kitų pagrindinių sintezės metodų apžvalga	16
1.1.1.3. Anglinių nanovamzdelių valymo metodai.....	20
1.1.2. Grafito oksidas	26
1.1.2.1. Grafito oksido struktūros modeliai	26
1.1.2.2. Grafito žaliava, grafito ir oksiduoto grafito savybės	28
1.1.2.3. Grafito oksido sintezė	30
1.1.3. Grafenas.....	32
1.1.3.1. Grafeno struktūra ir savybės.....	32
1.1.3.2. Grafeno gavimo metodai	33
1.2. Anglinių nanometrinių struktūrų dangos ir plėvelės.....	38
1.2.1. Anglinių nanometrinių struktūrų dangų ir plėvelių gamybos metodai	38
2. Eksperimento metodika	46
2.1. Reagentai ir medžiagos	46
2.2. Aparatūra.....	47
2.3. Anglinių nanostruktūrų sintezės ir valymo metodai	48
2.3.1. Anglinių nanovamzdelių katalitinis cheminis nusodinimas iš garų fazės.....	48
2.3.2. Anglinių nanovamzdelių valymas nuo katalizatoriaus priemaišų... 52	
2.3.3. Grafito oksido sintezė Hummers'o metodu	54
2.4. Anglinių nanostruktūrų vandeninių suspensijų paruošimo metodikos.. 55	
2.4.1. Anglinių nanovamzdelių vandeninė suspensija	55

2.4.2. Grafito oksido bei grafito oksido ir Kongo raudonojo vandeninės suspensijos.....	55
2.5. Anglinių dangų gamybos metodai	57
2.5.1. Anglinių nanovamzdelių dangos	57
2.5.2. Grafito oksido ir grafito oksido/Kongo raudonojo nanokompozitinės dangos.....	59
2.6. Anglinių nanovamzdelių, grafito oksido ir pagamintų dangų tyrimų metodai	61
3. Rezultatai ir jų aptarimas	67
3.1. Anglinių nanovamzdelių ir grafito oksido tyrimas	67
3.1.1. Anglinių nanovamzdelių tyrimas	67
3.1.1.1. Susintetintų anglinių nanovamzdelių tyrimas	67
3.1.1.2. Išvalytų anglinių nanovamzdelių tyrimas.....	72
3.1.2. Grafito oksido tyrimas.....	86
3.2. Anglinių nanostruktūrinių dangų tyrimai.....	91
3.2.1. Anglinių nanovamzdelių dangų tyrimas	91
3.2.2. Grafito oksido ir Kongo raudonojo molekulių sąveikos bei nanokompozitinių dangų tyrimas	112
3.2.2.1. Grafito oksido ir Kongo raudonojo molekulių sąveikos tyrimas	112
3.2.2.2. Grafito oksido ir Kongo raudonojo nanokompozitinių dangų ir plėvelių tyrimas	121
Išvados	132
AUTORIAUS MOKSLINIŲ DARBŲ, APIBENDRINTŲ DAKTARO DISERTACIJOJE, SĄRAŠAS	136
PADĖKOS	138
Literatūros sąrašas.....	139

Žymėjimai ir sutrumpinimai

- ANV – angliniai nanovamzdeliai;
- c – koncentracija;
- CAM – kontaktinio kampo matavimai (angl. Contact Angle Measurements);
- c_k – katalizatoriaus pirmtako koncentracija;
- CR – Kongo raudonasis (angl. Congo Red);
- CVD – cheminis nusodinimas iš garų fazės (angl. Chemical Vapour Deposition);
- d – atstumas reaktoriuje, nuo dujų įleidimo vamzdelio iki mėginio;
- DANV – daugiasieniai angliniai nanovamzdeliai;
- EDS – energijos dispersijos Roentgen'o spindulių spektrometrija (angl. Energy Dispersive X-Ray Spectrometry);
- EP – epoksidinė derva;
- F – funkcionalizuota medžiaga;
- FT-IR spektroskopija – Fourier transformacinė infraraudonoji spektroskopija (angl. Fourier Transformative Infrared Spectroscopy);
- GA – gravimetrinė analizė;
- GO – grafito oksidas;
- GO-CR – grafito oksido ir Kongo raudonojo suspensija;
- GO/CR – grafito oksido ir Kongo raudonojo kompozitas;
- kCVD – katalitinis cheminis nusodinimas iš garų fazės;
- L ar S – pažymėti skysčio (angl. Liquid) ar kieto (angl. Solid) paviršiaus energijos komponentai;
- Me – metalas;
- MeC_2O_4 – Fe, Co ir Ni oksalatai;
- $MeC_6H_4(COO)_2$ – Fe, Co ir Ni ftalatai;
- $Me(CH_3(CH_2)_{12}CO_2)_2$ – Fe, Co ir Ni miristatai;
- n – Hendersono ir Hasselbalcho lygties koeficientas;
- NF – nevalyta funkcionalizuota medžiaga;

PAM – paviršinio aktyvumo medžiaga;
PC – polikarbonatas;
PET – polietilentereftalatas;
 pK_a – polirūgšties jonizacijos konstanta;
PVA – poli(vinilo alkoholis);
rGO – redukuotas grafito oksidas;
S – susintetinta medžiaga;
SDS – natrio dodecilsulfatas;
SEM – skleidžiamoji elektroninė mikroskopija (angl. Scanning Electron Microscopy);
T – temperatūra;
t – laikas;
UV-Vis spektroskopija – ultravioletinės ir regimosios šviesos spektroskopija;
V – išvalyta medžiaga;
 v_{CH_4} – metano dujų srauto greitis;
VANV – vienasieniai angliniai nanovamzdeliai;
VF – išvalyta funkcionalizuota medžiaga;
 V_k – katalizatoriaus pirmtako tirpalo tūris;
XRD – Roentgen'o spindulių difrakcinė analizė, (angl. X-ray Diffraction Analysis);
 α – jonizacijos laipsnis;
 γ – bendroji paviršiaus energija;
 γ^+ – Lewis rūgštis arba elektronų akceptorinis subkomponentas;
 γ^- – Lewis bazė arba elektronų donoris subkomponentas;
 γ^{AB} – polinė Lewis rūgštis-bazė arba elektronų donorakceptorinio tipo sąveika;
 γ^{LW} – nepolinė Liftshitz-van der Waals sąveika;
 θ – kontaktinis kampas.

Ivadas

Mokslininkų susidomėjimo anglinėmis nanometrinėmis medžiagomis pakilimas prasidėjo po 1991 metų, kai buvo susintetinti ANV [1]. Ši unikaliomis savybėmis pasižyminti anglies alotropinė modifikacija [2–9] plačiai panaudojama skaidrių, laidžių ir lanksčių dangų ir plėvelių gamyboje [10–12], kurios pritaikomos nanoelektronikoje [13], farmacijos pramonėje [14], biotechnologijoje [15, 16], jutiklių platformose [17–22], filtruose, apsauginiuose sluoksniuose [23] ir pan. 2004 metais buvo gautas visų anglies nanometrinių darinių struktūros elementas – vienasluoksnis grafenas [24]. Nuo 2006 metų ypač pagausėjo paskelbtų publikacijų, susijusių su grafeno tyrimais ir pritaikymo galimybėmis. Buvo nustatyta, kad grafeno dangos ir plėvelės pasižymi kur kas didesniu mechaniniu ir cheminiu atsparumu, elektriniu laidumu ir optiniu pralaidumu, todėl palaipsniui ėmė keisti ANV įvairiuose pritaikymuose [17, 25, 26].

Anglinių nanodarinių savybės ir pritaikymo galimybės priklauso nuo pasirinkto sintezės metodo ir sąlygų. Mūsų laboratorijoje DANV ir jų dangos buvo susintetintos paprastu, lengvai kontroliuojamu, didelių sąnaudų nereikalaujančiu kCVD metodu. Ištyrus susintetintą produktą, buvo nustatyti sintezės parametrai, labiausiai įtakojantys iki 100 nm skersmens DANV susidarymą [27, 34]. Nepaisant kCVD sintezės metodo privalumų, produkte aptinkamas didelis katalizatoriaus priemaišų kiekis. Susintetintas produktas valomas įvairiais metodais, kurie užima daug laiko, sunaudoja daug energijos, prarandamas didelis medžiagos kiekis, tačiau valymas neužtikrina visiško katalizatoriaus priemaišų pašalinimo [28–33]. Norint greitai ir efektyviai išvalyti ANV nuo geležies katalizatoriaus priemaišų, pirmą kartą buvo pritaikytas valymas CCl_4 garais. Ištyrus išvalytą medžiagą buvo nustatyta, kad valymo metu vamzdelio paviršiuje susidaro chloro turinčios funkcinės grupės, kurios padidina vamzdelių hidrofiliškumą, cheminį aktyvumą ir beveik nepakeičia vamzdelio struktūros [34]. Ši savybė svarbi formuojant DANV

dangas iš vandeninių suspensijų. CCl_4 garais taip pat sėkmingai buvo išvalytos DANV dangos, sintezės eigoje nusodintos ant šlifuoto kvarco padėklų. Chloro prisijungimo padėtis buvo nustatyta Eschkos metodu, kuris iki šiol nebuvo taikomas tiriant ANV. Siekiant padidinti suspensijų stabilumą ir tuo pačiu pašalinti katalizatoriaus liekanas, ANV buvo veikiami $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ rūgščių mišiniu.

Šiame darbe grafitas buvo oksiduotas saugiu ir plačiausiai naudojamu Hummers'o metodu [35]. Gautas GO pasižymi hidrofilinėmis savybėmis ir lengvai suspenduojamas vandenyje. Siekiant pagaminti ilgą laiko tarpą stabilias vandenines suspensijas, GO paviršius buvo modifikuojamas CR dažo molekulėmis [36–38]. GO ir CR molekulių sąveika vandeniniuose tirpaluose buvo ištirta UV-Vis spektroskopinės analizės metodu ir pirmą kartą buvo pritaikytas pH-potenciometrinis titravimas Hendersono-Hasselbalcho metodu [39].

Anglinės nanometrines dangos ir plėvelės buvo pagamintos panaudojant susintetintų ir įvairiais metodais išvalytų DANV, GO ir GO-CR vandenines suspensijas. DANV dangos buvo suformuotos ant MgO/PVA ir EP pagrindo, o GO ir GO/CR dangos – ant PC membraninio filtro. Dangų gamybai ant PC buvo panaudotas originalus, laboratorijoje sukurtas, filtravimo į tirpalą metodas. Pašalinus PC membraninį filtrą, buvo gautos GO ir GO/CR plėvelės. Buvo ištirta dangų ir plėvelių morfologija, paviršiaus savybės ir CR priedo įtaka GO nanokompozitinių dangų struktūrai. Dangų ir plėvelių tyrimai buvo atlikti panaudojant plačiai taikomus mikroskopinius, spektroskopinius ir difrakcinius metodus ir specifinį – CAM rūgščių/bazių (van Oss) metodą.

Darbo tikslas: susintetinti DANV ir GO, pagaminti ir ištirti jų dangas. Tikslui pasiekti buvo iškelti tokie uždaviniai:

1. Susintetinti DANV kCVD metodu ir ištirti sintezės parametrų įtaką produkto morfologijai. Išvalyti DANV nuo katalizatoriaus priemaišų CCl_4 garais ir konc. $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ rūgščių mišiniu, ištirti ir įvertinti valymo metodų efektyvumą.

2. Susintetinti GO Hummers'o metodu ir ištirti jo savybes ir struktūrą.
3. kCVD metodu nusodinti DANV dangas ant šlifuoto kvarco bei MgO padėklų. Pagaminti susintetintų ir skirtingais metodais išvalytų DANV vandenines suspensijas ir suformuoti dangas ant MgO/PVA ir EP pagrindo. Ištirti dangų morfologiją ir paviršiaus savybes.
4. Pagaminti GO ir GO-CR vandenines suspensijas ir ištirti GO ir CR molekulių sąveiką jose. Suformuoti GO ir GO/CR plėveles ir dangas ant PC membraninio filtro. Ištirti nanokompozitinių dangų ir plėvelių morfologiją, paviršiaus savybes, taip pat įvertinti CR priedo įtaką jų struktūrai.

Ginamieji disertacijos teiginiai

Darbo rezultatai leidžia ginti šiuos svarbiausius teiginius:

1. DANV valymas CCl_4 garais yra daug efektyvesnis, palyginti su valymu konc. $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ rūgščių mišiniu, nes užima nedaug laiko, gerai pašalinamos Fe katalizatoriaus priemaišos, atstatoma vamzdelių kristalinė struktūra, padidėja ANV cheminis aktyvumas ir vandeninių suspensijų stabilumas.
2. Pagamintų DANV dangų morfologija priklauso nuo DANV sintezės parametru, o paviršiaus savybes nulemia prisijungusių funkcinių grupių pobūdis bei kiekis. Susintetintų ANV dangos yra hidrofobinės, o dangos, pagamintos iš išvalytų ANV, pasižymi labiau hidrofilinėmis savybėmis. Dangų, pagamintų iš ANV turinčių Cl– funkcinių grupių, paviršius yra nepolinis su dideliu rūgštinių sričių kiekiu. Dangų paviršiuje rūgštinių sričių padaugėja, modifikavus jį deguoninėmis funkcinėmis grupėmis.
3. Pagamintų vandeninių GO suspensijų stabilumą pailgina CR dažo priedas, kurio molekulės adsorbuojasi GO paviršiuje atsirandant stipriai sąveikai. GO ir GO/CR nanokompozitinių dangų ir plėvelių morfologija, patvarumas, lankstumas ir paviršiaus savybės tiesiogiai priklauso nuo CR kiekio bei pagaminimo metodikos.

Mokslinis naujumas

Susintetintų ANV valymui pirmą kartą buvo panaudoti CCl_4 garai. Taip pat buvo ištirtas ir pagrįstas valymo CCl_4 garais metodo efektyvumas.

Miltelių pavidalo ANV mėginiai pirmą kartą buvo ištirti sveriant magnetinėmis svarstyklėmis. Šiuo metodu buvo nustatyta elementinės geležies masės dalis (%) susintetintuose ir išvalytuose mėginiuose. Be to, išvalytų ANV paviršiuje prisijungusio chloro padėčiai ir kiekiui nustatyti buvo pritaikytas Eschkos metodas.

GO bei GO/CR plėvelių ir dangų gamybai ant PC membraninio filtro buvo panaudotas originalus, laboratorijoje sukurtas, filtravimo į tirpalą metodas.

GO-CR vandeniniai mišiniai pirmą kartą buvo ištirti pritaikius pH-potenciometrinį titravimą Hendersono-Hasselbalcho metodu.

1. Literatūros apžvalga

1.1. Anglinės nanometrines struktūras

Anglies alotropinės modifikacijos, tokios kaip grafenas ir ANV, pasižymi unikaliomis mechaninėmis, elektrinėmis ir optinėmis savybėmis, dėl kurių suformuotos jų dangos ir plėvelės pritaikomos įvairiose srityse. Anglinių nanometrinių darinių struktūra ir savybės priklauso nuo sintezės metodo ir sąlygų. ANV ir grafenas sintetinami cheminiais metodais, tačiau grafenas gali būti gaunamas ir mechaniniu būdu. ANV dažniausiai sintetinami nesudėtingu, lengvai kontroliuojamu CVD metodu. Tačiau tokiu būdu susidaręs produktas turi didelį katalizatoriaus priemaišų kiekį ir reikalauja kruopštaus valymo. Grafenas dideliais kiekiais sintetinamas redukuojant GO, kuris savo ruožtu gaunamas oksiduojant grafito žaliavą. GO sintezei plačiai naudojamas Hummers'o metodas ir įvairios jo modifikacijos.

1.1.1. Angliniai nanovamzdeliai

1.1.1.1. Anglinių nanovamzdelių struktūra, tipai ir savybės

Anglinių nanovamzdelių struktūra ir tipai. Nuo 1991 m., kai S. Iijima susintetino ANV [1], mokslininkų susidomėjimas šios medžiagos savybėmis ir pritaikymo galimybėmis vis didėjo. ANV savybės labai priklauso nuo jų struktūros.

ANV yra kristalinė vienmatė medžiaga, sudaryta iš kondensuotų benzeno žiedų (elektronų tankis delokaliziuotas visame vamzdelyje, C–C kovalentinio ryšio ilgis 1,42 Å, kampas tarp anglies atomų 120°) [5, 40]. ANV ilgis gali siekti iki kelių mm [41], skersmuo – nuo 0,4 iki 100 nm, skersmens ir ilgio santykis – 10^3 – 10^5 [42]. Vamzdeliai pagal struktūrą klasifikuojami į VANV ir DANV [42].

VANV gali būti nagrinėjamas kaip 0,4–2,0 nm skersmens cilindras [41], gaunamas susukant grafeno lakštą taip, kad sutaptų du pasirinkti gardelės

taškai – pradinis taškas $(0,0)$ ir pasirinktas taškas (m,n) (1.1 a pav.). Chiralinis vektorius C_n parodo grafeno lakšto susukimo kryptį:

$$C_n = m\vec{a}_1 + n\vec{a}_2 \quad (1.1)$$

čia \vec{a}_1 ir \vec{a}_2 grafeno vektoriai, m ir n chiralinį kampą nulemiantys indeksai.

Nanovamzdelio skersmuo apskaičiuojamas:

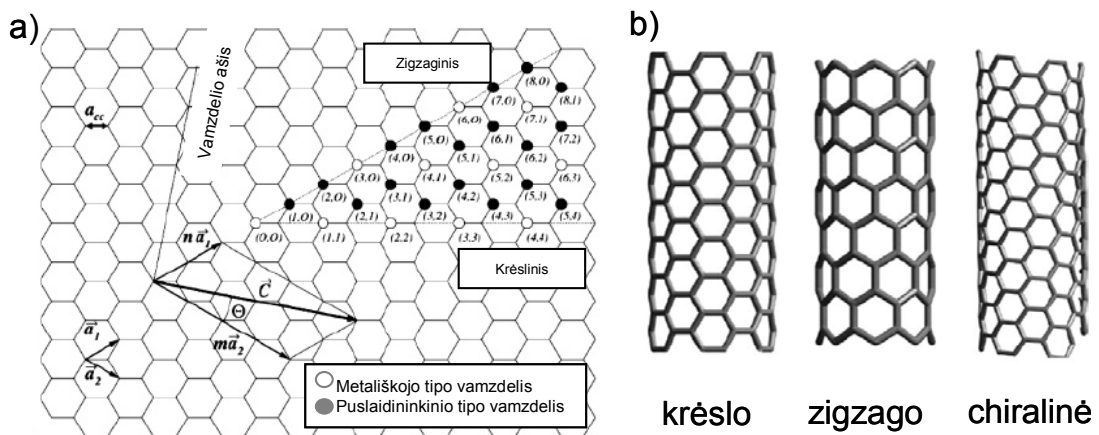
$$d = \frac{\sqrt{m^2 + mn + n^2}}{\pi} a \quad (1.2)$$

čia grafito lakšto gardelės konstanta $a = 1,41\sqrt{3} \text{ \AA}$.

Chiralinis kampas apskaičiuojamas taip:

$$\Theta = \arctan \left[-\frac{\sqrt{3}n}{2m+n} \right] \quad (1.3)$$

Pagal chiralinio kampo reikšmes vamzdeliai priskiriami krėslo ($n = m$ arba $n = 2m$, $\Theta = \pm 30^\circ$), zigzago ($m = 0$, $n > 0$, $\Theta = 0^\circ$) ir chiralinei ($0 < |m| < n$, $0 < \Theta < 30^\circ$) konformacijai (1.1 b pav.) [43].



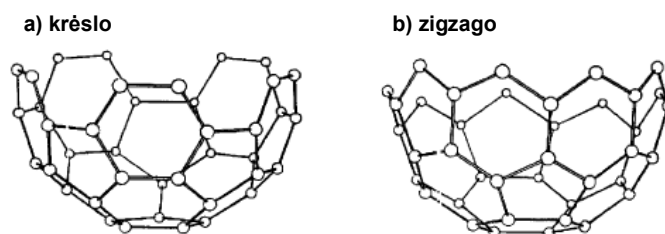
1.1 pav. Pavaizduotas: a) vamzdelio skirtingų geometrinių struktūrų gavimas, susijęs su chiraliniu kampu θ ; b) krėslo ($\theta = 30^\circ$), zigzago ($\theta = 0^\circ$) ir chiralinė ($0^\circ < \theta < 30^\circ$) konformacijos [43]

Nuo chiralškumo priklauso VANV tankis: krėsliniams $1,33 \text{ g/cm}^3$, zigzaginiams $1,34 \text{ g/cm}^3$ ir chiraliniams $1,40 \text{ g/cm}^3$. Priklausomai nuo vamzdelio konformacijos, tarp sluoksnių erdvė vamzdeliuose pasiskirsčiusi taip: krėsliniuose (n, m) $3,38 \text{ \AA}$, zigzaginiuose $(n, 0)$ $3,41 \text{ \AA}$ ir chiraliniuose $(n, 2m)$ $3,39 \text{ \AA}$. Skirtingo chiralškumo vamzdeliai pasižymi skirtingomis elektrinio laidumo savybėmis ir pagal tai gali būti skirstomi į metališkojo ir puslaidininkinio tipo ANV. Atskiro vamzdelio elektrinis laidumas (I) gali būti apskaičiuojamas pasinaudojus (1.4) lygtimi:

$$I = (n-m)/3 \quad (1.4)$$

Jei apskaičiuotas $I = 0$ ar teigiamam sveikam skaičiui, vamzdelis pasižymės aukštu elektriniu laidumu ir bus priskirtas metališkajam tipui; jei $I \neq 0$ ar teigiamam sveikam skaičiui – turėsime puslaidininko savybėmis pasižymintį vamzdelį [42–44]. Krėsliniai ANV visada yra metališkojo tipo [43]. Paprastai susintetinta ANV partija yra įvairaus chiralškumo vamzdelių mišinys, susidedantis iš apie $2/3$ puslaidininkinio ir $1/3$ metalinio tipo vamzdelių [44, 45].

DANV struktūra gali būti vaizduojama kaip skirtingo skersmens 2–20 koncentrinė VANV sankauja. Priklausomai nuo sluoksnių skaičiaus, DANV skersmuo svyruoja nuo 2 iki 100 nm [41], o tarp sluoksnių atstumai kinta nuo $3,40$ iki $3,75 \text{ \AA}$ [5, 43]. Tarp grafeno sluoksnių veikia van der Waals'o jėgos. Nustatytas DANV tankis apie $2,6 \text{ g/cm}^3$ [46].



1.2 pav. Skirtingų konformacijų ANV „kepurės“

ANV galai gali būti atviri arba uždari. Uždari galai vaizduojami kaip per pusiaujo plokštumą padalinti fulerenai ir vadinami „kepurėmis“. Pagal Eulerio

teorema, „kepurės“ suformuoja 5 penkianariai aromatiniai anglies žiedai, kurių kiekvienas apsuptas 5-iais šešianariais žiedais (1.2 pav.) [47]. Priklausomai nuo struktūros deformacijų, ANV „kepurės“ gali būti įvairių formų: sferinės, trikampės, kūginės ir nesimetrinės.

ANV fizikinės savybės. ANV yra lengva, didelio paviršiaus ploto, hidrofobinė medžiaga, kurios fizikinės savybės nulemia vamzdelio parametrai: ilgis, skersmuo, sluoksnių skaičius ir chiraliskumas.

ANV pasižymi unikalėmis mechaninėmis savybėmis. Jie yra elastiški ir lankstūs. Šios savybės priklauso nuo vamzdelio ilgio ir sluoksniuotumo; lankstesni yra ilgi vienasieniai vamzdeliai. VANV tempiamasis stipris yra ~75 GPa. Didėjant vamzdelio sluoksnių skaičiui, atitinkamai didėja tempimo stiprumo riba (DANV – ~150 GPa). Be to, krėslinių VANV tempimo stiprumo riba yra didesnė, palyginti su zigzago konformacijos vamzdeliais [2]. VANV Young'o modulio reikšmė yra 900–3600 GPa ir priklauso nuo chiraliskumo: chiralinių vamzdelių Young'o modulio reikšmė mažesnė, palyginti su krėslo ar zigzago konformacijos vamzdeliais. DANV Young'o modulio reikšmė priklauso nuo vamzdelio skersmens ir svyruoja 690–2400 GPa ribose [3–5].

ANV gali pasižymėti metalinėmis arba puslaidininkinėmis savybėmis. ANV elektrinis laidis: teorinis $\sim 6,5 \text{ (k}\Omega\text{)}^{-1}$, išmatuotas $\sim 12,9 \text{ (k}\Omega\text{)}^{-1}$. Elektrinės savybės priklauso nuo vamzdelio skersmens, sraigtiškumo ir defektų skaičiaus, bet nepriklauso nuo vamzdelio ilgio. Vamzdelio elektrinis laidumas yra kvantuotas, turi pastovią varžą ($10^{-6} \Omega\cdot\text{m}$) [6, 7].

ANV lygiagrečiai vamzdelio ašiai yra laidūs, o statmenai – izoliatoriai. Šiluminis laidumas tiesiškai priklauso nuo temperatūros ir vakansijų koncentracijos. Kambario temperatūroje nustatytas VANV šiluminis laidumas yra 1750–5800 W/(m·K), o DANV – apie 3000 W/(m·K). ANV išlieka stabilūs 700 °C temperatūroje ore ir apie 2800 °C temperatūroje vakuume [8, 9].

Vamzdeliuose su atvirais galais pasireiškia kapiliarinis efektas. Skystis ar išlydyta medžiaga patenka į vamzdelio kanalą, jei jos paviršiaus įtempimas yra $>200 \text{ mN/m}$. Be to, ANV gali kapsuliuoti dujas (pvz.: H₂) [42].

Cheminės savybės. Vamzdeliai, kaip ir visos sp^2 hibridizuotos anglies alotropinės modifikacijos, yra inertiški, tačiau chemiškai aktyvesni už grafeną [48]. Aktyvumas paaiškinamas grafeno lakšto išlinkimais, atsirandančiais susidarant vamzdelinei struktūrai. Išlinkimai susilpnina vamzdelio aromatiškumą, padidindami elektronų tankį sp^2 hibridizuotoje sistemoje. Buvo nustatyta, kad didėjant vamzdelio skersmeniui, mažėja jo cheminis aktyvumas [49, 50]. Tik aukšto reaktyvumo medžiagos gali funkcionalizuoti vamzdelių sienelės, susidarant kovalentiniams ryšiams. ANV oksiduoja $KMnO_4$ [51], konc. HNO_3 [52, 53], konc. H_2SO_4 , HNO_3/H_2SO_4 rūgščių mišinys (tūrių santykis 1:3) [54], superrūgštis HF/BF_3 , HCl/HNO_3 rūgščių mišinys (tūrių santykis 3:1), vandeniniai MeO_4 ($Me = Os, Ru$), OsO_4-NaIO_4 , H_2O_2 , $K_2Cr_2O_7$ tirpalai ir kt. [55–57]. Oksidacijos metu vamzdelio paviršiuje prisijungia deguoninės funkcinės grupės. ANV gali būti funkcionalizuojami prijungiant chemiškai aktyvius organinius junginius: radikalus, karbenus, nitrenus, ličio alkilus, fluorą bei diazonio druskas [49]. Funkcinės grupės pirmiausia prisijungia zigzago ar kėdės konformacijos vamzdelio galuose ir defektų vietose. Reakcijos su vamzdelio paviršiumi yra lėtesnės ir vyksta tik aukštesnėse temperatūrose. Prie vamzdelio paviršiaus prijungtos funkcinės grupės pakeičia jo fizikines ir chemines savybes, kurios gali būti atstatytos ANV iškaitinant [51]. Funkcionalizacijos laipsnis priklauso nuo ANV ir funkcionalizuojančio agento reaktyvumo, sterinio efekto ir pan. Gali susidaryti nuo 1 funkcinės grupės 1000 ANV iki daugiau kaip 1 funkcinės grupės 2 ANV. Funkcionalizuoti ANV lengvai suspenduojami organiniuose ir neorganiniuose tirpikliuose [14]. Ši savybė leidžia panaudoti ANV dangų bei plėvelių formavimui. Be to, funkcionalizuoti vamzdeliai tampa chemiškai aktyvūs ir gali reaguoti su kitomis medžiagomis (pvz.: forpolimerais, polimerais, amino rūgštimis, nailonu ir pan.) [51, 58].

ANV gali būti sėkmingai chemiškai modifikuojami įvedant heteroatomus (pvz.: azotą), sudarant ANV pluoštų interkaliatus su kitais atomais ar jonais (pvz.: interkaliuojant Li) [14], užpildant vamzdelius įvairiais užpildais (pvz.: fulerenais) [49].

Buvo nustatyta, kad ANV cheminis aktyvumas didėja, didėjant defektų koncentracijai vamzdelio paviršiuje [59]. Esant 860 °C temperatūrai, ore ar deguonies atmosferoje, ANV visiškai oksiduojasi iki CO ir CO₂ [60].

1.1.1.2. Anglinių nanovamzdelių sintezė chemiškai nusodinant iš garų fazės ir kitų pagrindinių sintezės metodų apžvalga

ANV sintezės metu, parinkus atitinkamus parametrus, galima kontroliuoti nanovamzdelių skersmenį, formą, ilgį, augimo greitį bei VANV arba DANV susidarymą. Jų sintezei taikomi šie pagrindiniai metodai: elektros lanko iškrova, lazerinė abliacija ir cheminis nusodinimas iš garų fazės.

Elektros lanko iškrovos metodas. 1991 m. pirmą kartą ANV buvo susintetinti panaudojant elektros lanko iškrovos metodą [1]. Šiuo metodu gana lengvai sintetinami trumpi, mažai struktūrinių defektų turintys 0,6–1,4 nm skersmens VANV ir ~10 nm skersmens DANV. ANV sintezė vyksta išgarinant grafito anodą vakuume ar inertinėje atmosferoje. Norint gauti ANV, vakuuminėje kameroje, iki 1 mm atstumu, patalpinami 5–20 mm skersmens du elektrodai. VANV sintezei naudojamas grafito katodas ir grafito su metalo katalizatoriaus (Ni, Co, Fe, Pt, Pd ar kt.) priemaišomis anodas, o DANV sintezei katalizatorius nenaudojamas [60]. Kameroje sudaroma inertinių dujų (He ar Ar) atmosfera (~50–1000 Torų). Per elektrodus leidžiama nuolatinė elektros srovė (iki 30 V, 50–120 A), kuri sukuria aukštatemperatūrinę (>3000 °C) plazmą. Tarpelektrodiniam plazmos regione anglies elektrodai greitai sublimuojasi ir kondensuojasi, sudarydami ANV ir kitus produktus, tokius kaip fulerenai [43, 60]. Siekiant išvengti fulerenų susidarymo, į reakciją įvedamos H atomų turinčios dujos (pvz.: $2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2$), arba sukuriama H₂ dujų atmosfera. Šiuo metodu sintetinami ypač švarūs VANV (švarumas 80 %, išeiga 30–90 %) [45, 60].

Lazerinė abliacija. Tai brangus sintezės metodas, kuriuo sintetinami ilgi, didelio skersmens (1–2 nm), nedaug struktūrinių defektų turintys, švarūs VANV (išeiga >70 %). Reaktorių sudaro kvarcinis vamzdis su langu, per kurį patenka lazerio spindulys, taikiny ir vandeniui šaldomas kolektorius. Taikiny

sudarytas iš grafito ir metalo katalizatoriaus (Ni, Co, Cu, Nb, Pt, Co/Ni, Co/Pt, Co/Cu ir Ni/Pt) mišinio [60]. Jis lazerio spinduliu išgarinamas (generuojant >3000 °C temperatūrą) inertinių dujų (Ar ar He) sraute (dujų srauto greitis apie 1 cm/s). Išgarinta anglis atvėsta inertinių dujų sraute ir rezervuare suformuoja VANV, kurie sugaudomi ant kolektoriaus [43, 60]. VANV skersmuo gali būti kontroliuojamas keičiant reakcijos temperatūrą, metalo katalizatorių ir dujų srauto greitį. Norint šiuo metodu susintetinti DANV, lazeriu išgarinamas grafito taikiny, neturintis metalo katalizatoriaus priemaišų [60].

Cheminis nusodinimas iš garų fazės. CVD pirmą kartą buvo aprašytas 1959 m. [61], bet pradėtas plačiai naudoti tik nuo 1993 m. Tai yra paprastas, lengvai kontroliuojamas sintezės metodas, leidžiantis sintetinti norimų parametrų (skersmens, formos, ilgio, sluoksnių skaičiaus) ir didele išeiga (20–100 %) ANV [62]. Sintetinant ANV šiuo metodu, energijos šaltiniu (plazma ar kaitinimo elementas) 300–1200 °C temperatūroje anglies šaltinio molekulės suskaldomos (radikalinis skilimas) į reaktyvią anglį (C_2 , CH, C_xH_y), kuri difunduoja į įkaitintą ir padengtą katalizatoriumi pagrindą. Ant katalizatoriaus susiformuoja klasteris, iš kurio auga ANV [63]. CVD sintezėje kontroliuojami parametrai: sintezės laikas; temperatūra; katalizatoriaus dalelių savybės ir koncentracija; anglies šaltinio ir priedų koncentracija; nešančių dujų (H_2 , N_2 , Ar), priedų ir anglies šaltinio srauto greitis ir įvedimo momentas į reaktorių; medžiagų įvedimo pobūdis į reaktorių (per poras, angas, kanalą); kontroliuojamas reaktoriaus ilgis ir tūris; energijos šaltinis. CVD sintezėje naudojami vienas ar keli anglies šaltiniai: dujinės būsenos (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_2H_2 , C_2H_4 ar CO); skystos būsenos (benzenas, toluenas, *o*-ksilenas, 1,2,4-trimetilbenzenas, metanolis, etanolis, oktanolis, acetonas, skruzdžių rūgštis ar acto rūgštis) ir kietos būsenos (kamparas ar naftalenas) [65, 67, 68].

CVD sintezėje katalizatoriumi naudojami metalai, kurie katalizuoja anglies šaltinio skilimo procesą. Dažniausiai naudojami pereinamųjų metalų (Fe, Co, Ni, Cr, Mo, Pd) mišiniai ar lydiniai [43, 69], o taip pat galimi kitų metalų priedai: Sc, Ti, V, Mn, Y, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W, Re ar jų mišiniai [65].

Į reaktorių įvedamos katalizatoriaus dalelės gali būti pagamintos cheminiais ir fizikiniais metodais.

Katalizatoriaus dalelių gamybai cheminiu metodu naudojami metalų organiniai junginiai (metalocenas pvz.: ferocenas, kobaltocenas, nikelocenas) arba neorganiniai junginiai (metalų druskos pvz.: nitratai, karbonatai, chloridai ar fluoridai), karboniliniai ir chelatiniai junginiai. Remiantis santykinai lėtu šių katalizatoriaus pirmtakų skilimu, pasigamina įvairaus dydžio dalelės, reikalaujančios klasifikacijos (pagal dydį, masę, krūvį, mobilumą, kristališkumą ir morfologiją). Katalizatoriaus dalelių klasifikacija atliekama panaudojant masių spektroskopiją, sedimentaciją, difuziją, centrifugavimą, kontroliuojant srauto ir temperatūros pasiskirstymą reaktoriuje [64].

Katalizatoriaus dalelių gamybai fizikiniais metodais naudojami gryni metalai ar jų lydiniai, kurie išgarinami panaudojant įvairius energijos šaltinius. Persotintuose garuose vyksta nukleacija, lydima dalelių augimo dėl kondensacijos ir klasterių koaguliacijos. Nuo susidariusių katalizatoriaus dalelių savybių (ypač nuo dydžio) priklauso ANV parametrai (skersmuo ir chiraliskumas). Norimo dydžio katalizatoriaus dalelės gali būti susintetintos iš anksto ir sukauptos, arba gali būti pagaminamos ANV sintezės eigoje [64].

ANV sintetinant CVD metodu, dažniausiai katalizatoriumi padengiamas pagrindas, kuris pagamintas iš silicio, SiO_2 , stiklo, ceolito [51], mezoporinio kvarco (6–200 nm poros), kvarco [65], MgO ar Al_2O_3 [43]. Panaudojant fizikinius ir cheminius katalizatoriaus pagaminimo metodus, metalo dalelėmis gali būti prisotintos reaktoriaus sienelės [44, 64]. Priklausomai nuo pagrindo paviršiaus, sintetinamas miltelių (pvz.: keraminis paviršius) ar plėvelių pavidalo produktas (pvz.: poliruotas paviršius) [65].

CVD sintezės metu gali būti naudojami priedai, kurie aktyvuoja ANV formavimąsi: $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$, PH_3 , NH_3 , H_2O , CO_2 ar NO . Siekiant gauti grynesnį produktą į sintezę papildomai įvedamas alkoholis ir vanduo (sustabdo amorfinės anglies ir karbidų formavimąsi) [43, 65]. ANV kompozitams pagaminti CVD proceso eigoje, įvedami vienas ar daugiau metalų, keramika ir organinės medžiagos, tokios kaip polimerai [64]. NH_3 priedo įvedimas į ANV

sintezę skatina tiesių vamzdelių augimą ir inhibuoja amorfinės anglies susidarymą [43]. H₂ ir Ar dujų priedas padeda geriau kontroliuoti anglies koncentraciją dujų fazėje [65]. CVD sintezėje panaudojant tam tikro chiraliskumo ANV užuomazgas, sužadinamas papildomas, to paties chiraliskumo nanovamzdelių augimas. Žinomo chiraliskumo vyno rūgštis, cukrų, peptidų ar amino rūgščių kristalų panaudojimas sintezėje, katalizuoja vienos sraigtinės formos ANV susiformavimą [44]. Priedai gali būti įvedami su anglies šaltiniu ar katalizatoriaus pirmtaku prieš, per ar po ANV susiformavimo [64]. Po nanovamzdelių susiformavimo įvesti priedai dažniausiai naudojami produkto valymui ir funkcionalizacijai.

Nepaisant šio metodo privalumų, pagrindinis CVD metodo trūkumas yra didelis ANV defektų tankis. Šiuo metodu susintetintuose pavyzdžiuose paprastai vyrauja DANV ~30–99 % ir įvairios priemaišos [62].

CVD metodas pagal atlikimo techniką gali būti suskirstytas į: plazma sustiprintą CVD, terminį CVD, alkoholio katalitinį CVD, lazerinį terminį CVD, aerzolinį CVD ir kitus metodus. Plazmos panaudojimas leidžia sintetinti 5–40 nm skersmens dvisienius–penkiasienius ANV žemose temperatūrose (550–850 °C) [22, 70]. Terminiu CVD metodu, kontroliuojant sintezės parametrus sintetinami įvairaus skersmens ANV ir 1–5 nm storio DANV dangos (vamzdelių skersmuo priklauso nuo katalizatoriaus dangos storio) [70]. Masinei, aukštos kokybės VANV gamybai, papildomai į reakcijos zoną tiekiami alkoholio (metanolio ar etanolio) garai (alkoholio katalitinis CVD), kurie 550 °C temperatūroje ant katalizatoriaus suskyla ir susidarys hidroksilo radikalai (HO•) pašalina grynų VANV susidarymui trukdančius anglies atomus [71]. 0,7–2,5 nm skersmens VANV ir 30–80 nm skersmens DANV mišinys sintetinamas pirolizei jautrų reakcijos dujų mišinį veikiant lazerio spinduliu (Lazerinis terminis CVD) [72]. Aerzolinis CVD pranašesnis už kitus metodus, nes katalizatorius į reakcijos zoną įvedamas aerzolio pavidalu. Kontroliuojant katalizatoriaus dalelių parametrus, sintetinami skirtingų savybių VANV ir DANV, kurie dažnai panaudojami matricų ir kompozitų sudėtyje [64]. ANV sintetinant kitais metodais, katalizatoriaus dalelių parametrai nėra atskirai

kontroliuojami. Jos susidaro dujinėse cheminėse reakcijose iš persotintų katalizatoriaus medžiagos garų, vykstant fizikinei nukleacijai [64, 73].

1.1.1.3. Anglinių nanovamzdelių valymo metodai

Sintezės produktas ir koegzistuojančios priemaišos. Priklausomai nuo pasirinkto sintezės metodo, ANV augimo metu susidaro išlinkio, sujungimo, vidinės ir išorinės deformacijos. Vamzdelio defektus suformuoja anglies šešianarių žiedų pakeitimas penkianariais ir septynnariais žiedais, atominės vakansijos, esančios vamzdelio gardelėje, ir sp^3 hibridizuoti C atomai, sujungti su vandeniliu ar deguonimi [2, 74]. Daugiausiai defektų turintys ANV susintetinami CVD metodu. Gautame mišinyje gausu susuktų, sulenktų, sujungtų skirtingo chiralizmo, T-formos ir Y-formos vamzdelių. Tarp defektų dažniausiai aptinkamos vakansijos ir į tarpsluoksninę erdvę įsiterpę heteroatomai [2, 74]. Vamzdelio defektai susilpnina fizikines savybes, tačiau tokie ANV yra chemiškai aktyvesni, o defektai veikia kaip aukštesnio reaktyvumo salos (dėl dalinai lokalizuotos π -sistemos). Valant ANV cheminiais metodais, defektų vietose ir vamzdelių galuose prisijungia hidroksi-, karboksi-, karbonil-, laktono ir kitos funkcinės grupės [54, 62, 75].

Kartu su ANV aptinkamos anglinės ir neanglinės priemaišos. Jų kiekis priklauso nuo pasirinkto sintezės metodo ir paprastai didėja, mažėjant nanovamzdelių skersmeniui [42]. Dažniausiai pasitaikančios ir įvairiais valymo metodais lengvai pašalinamos anglinės priemaišos yra amorfinė anglis, aromatinė anglis, fulerenai ir anglinės nanodalelės [60, 65]. Kitais metodais susintetintuose ANV (lanko išlydžio ir lazerinės abliacijos metodais) aptinkama ir dėl jų cheminių savybių panašumo į ANV ypač sunkiai pašalinama: grafito dalelės, grafitiniai poliedrai [62] ir anglinės nanosferos [75]. Neanglinėms priemaišoms priskiriamos metalo katalizatoriaus dalelės ir katalizatorių sutvirtinančios medžiagos (pvz.: keraminės medžiagos) [42, 65]. Metalinės priemaišos (dažniausiai grynų metalų, metalų oksidų, karbidų ar hidroksidų pavidalu) būna padengtos vienu ar daugiau anglinių sluoksnių (juos sudaro grafito sluoksniai, grafeno lakštai, vienasluoksnių ir daugiasluoksnių

fulerenų sienelės, anglies plėvelės ar anglinių nanovamzdelių pluoštai), kurie apsunkina priėjimą prie metalinių priemaišų ir reikalauja daugiapakopio valymo.

Siekiant gauti gryną produktą, ANV valomi cheminiais, fizikiniais ir mišriais metodais. Kiekvienas metodas turi privalumų ir trūkumų ir jo pasirinkimas priklauso nuo ANV ir priemaišų tipo, morfologijos ir struktūros [62].

Cheminė oksidacija. Chemiškai oksiduojant susintetintą produktą, selektyviai pašalinamos anglinės priemaišos ir atviros oksidatoriaus poveikiui metalo katalizatoriaus dalelės [62]. Anglinės priemaišos oksiduojamos greičiau, nei ANV dėl gausybės struktūrinių defektų bei išlenkto paviršiaus. Be to, anglinės priemaišos dažnai būna sujungtos su metalo katalizatoriaus dalelėmis, paspartinančiomis jų oksidaciją [40]. Nepaisant šio valymo metodo efektyvumo, vamzdeliai sukarpomi į trumpesnius fragmentus, atveriami jų galai bei įvedamos deguoninės funkcinės grupės (–OH, –COOH ir >C=O). Taip pat valant šiuo metodu – prarandamas didelis ANV kiekis [62]. Norint chemiškai išvalyti ANV, oksidatorius ir valymo sąlygos pasirenkamos atsižvelgiant į produkto (VANV ar DANV) ir priemaišų pobūdį [67]. Pagal tai oksidacija skirstoma į oksidaciją dujų fazėje, skystoje fazėje ir elektrocheminę oksidaciją.

1. *Oksidacija dujų fazėje.* Oksidacija vykdoma 225–760 °C temperatūroje, oksiduojančioje atmosferoje. Dažniausiai naudojami oksidatoriai: oras [63, 76, 77]; Cl₂, H₂O ir HCl mišinys [78]; Ar, O₂ ir H₂O mišinys [79, 80]; O₂, SF₆ ir C₂H₂F₄ mišinys [82]; H₂S ir O₂ [83]; H₂O garai [84]. Šiuo metodu nuo anglinių priemaišų ypač sėkmingai išvalomi VANV ir DANV, kurių sienelėse nedaug defektų ir nėra metalo priemaišų (susintetinti lanko išlydžio būdu). Jei susintetintas produktas sudėtyje turi metalo dalelių, svarbu prieš oksidaciją dujų fazėje jas pašalinti, nes metalo dalelės oksiduojančių dujų atmosferoje katalizuoja ne tik anglinių priemaišų, bet ir ANV oksidaciją. Oksiduojant dujų fazėje, ANV valymo išeiga labai priklauso nuo oksidatoriaus srauto greičio, valomo mėginio kiekio, anglies susipakavimo tipo, katodinių suodžių kokybės,

mėginio paviršiaus ploto ir t. t. [85]. Šio metodo trūkumas – atveriami ANV galai, tačiau nesusidaro vamzdelių sienelių defektų.

2. *Oksidacija skystoje fazėje.* Susintetintas produktas oksiduojamas skystoje fazėje, siekiant pašalinti amorfinę anglį ir metalo katalizatorių [60]. Skystafazė oksidacija dažnai naudojama, norint modifikuoti ANV sienelių paviršių, kuris padidina jų cheminį aktyvumą ir tirpumą vandenyje bei daugelyje organinių tirpiklių. Tai ypač svarbu panaudojant ANV kompozitų gamyboje [86–89]. Be to, ANV gali būti sukarpomi į trumpus fragmentus, dekoruotus deguoninėmis funkcinėmis grupėmis, kurios padidina jų dispersiškumą ir palengvina panaudojimą, pvz.: biotechnologijoje [15, 16]. Tačiau, pagrindinis skystos oksidacijos trūkumas tas, kad yra pažeidžiamas ANV paviršius, nepašalinamos didelės grafito dalelės ir prarandamas didelis kiekis mažo skersmens ANV, o reakcijos produktai nusėda ant vamzdelių paviršiaus. Oksidacijai skystoje fazėje naudojami oksidatoriai: HNO_3 [42, 90–92], H_2O_2 [42] ar H_2O_2 ir HCl mišinys [93, 94], HCl , HF [41], H_2SO_4 , HNO_3 , KMnO_4 ir NaOH mišinys [54, 95–97], KMnO_4 [97, 98]. Dažniausiai VANV valyti, dėl švelnaus oksidacinio poveikio, naudojama koncentruota ar praskiesta HNO_3 . Be to, ji yra nebrangi, netoksinė, galinti selektyviai pašalinti amorfinę anglį ir metalo katalizatorių be priemaišų susidarymo (išeiga 30–50 %, metalo katalizatoriaus kiekis sumažėja iki ~1 %) [60, 90–92]. Nebrangus ir švelnus oksidatorius yra H_2O_2 . Jis atakuoja anglies paviršių, bet nepašalina metalo dalelių. Siekiant pašalinti ir katalizatoriaus priemaišas, naudojamas H_2O_2 ir HCl mišinys (išeiga ~50 %, švarumas iki 96 %) [93, 94]. Švelniai veikiančios rūgštys efektyviai pašalina katalizatoriaus priemaišas, bet palieka anglines daleles. Joms pašalinti reikia stipresnių oksidatorių, tokių kaip rūgščių ir KMnO_4 mišiniai [97]. Valymui panaudojant konc. $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ rūgščių mišinį (tūrių santykis 3:1), pašalinamos ne tik katalizatoriaus priemaišos, bet ir sukarpomi ilgi, susipynę VANV [75]. Be to, paveikus $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ rūgščių mišiniu, vamzdelių galuose ir defektų vietose įvedamos deguoninės funkcinės grupės, dėl kurių ANV yra lengviau išgryninami panaudojant fizikinius metodus [54]. Funkcionalizacijos privalumas – po ANV išgryninimo,

funkcinės grupės gali būti pašalinamos iškaitinant [99]. Ši valymo metodą patogu naudoti siekiant eliminuoti iš ANV mišinio mažesnio skersmens vamzdelius, juos oksiduojant (išeiga 40 %, švarumas 98 %) [95, 96].

3. *Elektrocheminė oksidacija*. Elektrocheminė oksidacija pranašesnė už oksidaciją dujų fazėje ir skystoje fazėje tuo, kad ne tik pašalina nereikalingas priemaišas, bet ir dalinai selektyviai atveria ir išvalo vertikalčiai orientuotus ANV, nesuardydama jų išsidėstymo. Tai ypač svarbu siekiant ANV panaudoti kaip kuro elemento elektrodus, sensorių platformos ir nanoreaktorius. Elektrocheminės oksidacijos greitis priklauso nuo anglinių medžiagų defektų skaičiaus. Kuo jis yra mažesnis, tuo didesnis medžiagos atsparumas elektrocheminei oksidacijai ir atvirkščiai. Valant mėginį KOH tirpale (taikoma ciklinė voltamperometrinė oksidacija), efektyviai pašalinama amorfinė anglis, atidengiamos metalo dalelės, kurios paskui ištirpinamos plaunant mėginį su HCl. Jei elektrocheminei oksidacijai naudojamas rūgštinis tirpalas (pvz.: 5 % H₂SO₄, 5% HNO₃, 25 % HNO₃+25% H₂SO₄, 5% H₃PO₄, ar 5% CH₃COOH), papildomas poveikis su HCl nereikalingas, nes kartu oksiduojama amorfinė anglis ir ištirpinamas metalo katalizatorius [100]. Metodo trūkumas yra tas, kad pašalinama nedidelė dalis poliedrinės anglies, grafito dalelių ir metalo dalelių, padengtų mažai defektų turinčiais anglies sluoksniais. Be to, elektrocheminė oksidacija gali būti išvalomas tik nedidelis medžiagos kiekis, todėl šis valymo metodas retai taikomas praktikoje [100, 101].

Valymas fizikiniais metodais. Susintetintame mėginyje esantys ANV ir priemaišos skiriasi savo morfologija bei fizikinėmis savybėmis (fizikinis dydis, tirpumas, sunkis, magnetizmas). Dėl šių skirtumų ANV nuo priemaišų atskiriami pritaikant fizikinius valymo metodus: filtravimą, centrifugavimą, poveikį ultragarsu, aukštatemperatūrinį atkaitinimą (1400–2800 °C), chromatografiją ir elektroforezę. Šie metodai neturi nanovamzdelius suardančio ir oksiduojančio poveikio, tačiau mažiau efektyvūs ir valymas reikalauja kruopštaus mėginių paruošimo, pvz.: geros dispersijos (mėginys turi būti funkcionalizuotas arba disperguotas tirpale su PAM) [62]. Fizikiniais

metodais gali būti išvalomas ribotas mėginio kiekis. Fizikiniai valymo metodai yra skirstomi:

1. *Filtravimas*. Mišinyje esantys ANV, anglinės ir neanglinės priemaišos, dėl fizikinio dydžio ir tirpumo skirtumų organiniuose tirpikliuose (pvz.: CS₂, toluene ar benzene) gali būti atskirtos filtruojant. Mažo dydžio ar tirpios dalelės pereina į filtratą, o didelės dalelės – ANV ir prie vamzdelių sienelių prilipusios priemaišos (amorfinės ir sferinės anglies dalelės) lieka ant filtro. Siekiant išvengti filtro porų užsikimšimo ir filtravimo sulėtėjimo, svarbu palaikyti patvarią ANV suspensiją (panaudojamos PAM), bei apsaugoti nuo nusėdimo ir agregacijos (veikiama ultragarsu). Norint pasiekti didesni produkto švarumą, pagaminta koloidinė suspensija filtruojama kelis kartus [102, 103]. Siekiant VANV atskirti nuo anglinių nanosferų, metalo nanodalelių, poliaromatinių anglių ir fulerenų dažnai naudojamas procesas, susidedantis iš filtravimo ir mikrofiltravimo viršslėgyje (~2 atm). Didesniam švarumui pasiekti mikrofiltravimas kartojamas kelis kartus [42, 104]. Tačiau filtravimas užima daug laiko ir nepašalina prie vamzdelio sienelių prilipusių anglinių priemaišų [60].

2. *Centrifugavimas*. Šis valymo metodas pagrįstas suspensijoje esančių dalelių sunkio efektu. Centrifugavimo metu atskiriamos anglinės nanodalelės ir metalo katalizatoriaus priemaišos nuo VANV (anglinės nanodalelės ir metalo priemaišos nusėda, VANV lieka suspenduoti vandeninėje terpėje). Suteikus dalelėms krūvį (pvz.: paveikus rūgštimi) ir reguliuojant centrifugavimo greitį, daleles galima išskirstyti ir pagal stabilumą suspensijoje [105, 106].

3. *Poveikis ultragarsu*. Susintetintų ANV mėginys tam tikrą laiką disperguojamas ultragarsu tirpiklyje (pvz.: alkoholyje, rūgštyje, vandenyje) [107]. Priklausomai nuo poveikio laiko (15 min–kelios h) ir naudojamo tirpiklio, gali būti pašalinamos metalinio katalizatoriaus priemaišos, sukarpomi ir sulaužomi aglomeruoti ANV [41, 60, 65]. Pavyzdžiui, ANV ir rūgšties (HNO₃ ar HCl) mišinį veikiant ultragarsu trumpą laiko tarpą – solvatuojamos metalo katalizatoriaus priemaišos (lieka <0,2 % metalo), o veikiant ultragarsu ilgesnį laiką – vamzdeliai sukarpomi į trumpesnius fragmentus [108].

4. *Aukštatemperatūrinis atkaitinimas.* Šis valymo metodas (>1400 °C temperatūroje, inertinėje atmosferoje ar dideliame vakuume) taikomas norint pašalinti metalo dalelių, PAM ir tirpiklio likučius, pirolizuoti grafitinę anglį ir fulerenus iš kitais metodais išvalytų ANV mėginių [71, 109–115], o taip pat siekiant atstatyti ANV kristalinę struktūrą [116]. ANV išlieka stabilūs ≥ 1800 °C temperatūroje, tačiau >1400 °C temperatūroje keičiasi jų struktūra: pasišalina defektai [112], padidėja skersmuo [113], VANV transformuojasi į DANV [114] arba DANV – į kelis sluoksnius turinčius vamzdelius [116]. Aukštatemperatūrinis atkaitinimas dažniausiai taikomas daugiapakopio valymo paskutiniame etape. Pasiekiamas 99,9 % ANV grynumas.

5. *Chromatografija.* Chromatografija taikoma nedidelių kiekių, mažo ilgio ir skersmens ANV išskirstymui į frakcijas [117, 118]. Šiuo metodu ANV galima atskirti nuo anglinių priemaišų [119–121] bei išskirstyti juos pagal chiralumą [44]. Šio metodo efektyvumas priklauso nuo pasirinktos mobilios ir stacionarios fazės elgesio skirtumų. Medžiagos išskirstymui pagal norimus parametrus, disperguoti ar solvatuoti ANV leidžiami per kolonėlę, užpildytą porėta medžiaga, ir priklausomai nuo išėjimo laiko surenkamos medžiagos frakcijos [42, 60].

6. *Elektroforezė.* Elektroforezės esmė – tai krūvį turinčių dalelių judėjimas elektriniame lauke elektrodo su priešingu krūviu link. Dalelių judėjimo skirtumas elektriniame lauke priklauso ne tik nuo dalelės krūvio, masės ar chiralumo, bet ir nuo kitų geometrinių parametrų: skersmens, skersinio pjūvio, dydžio, formos. Remiantis tuo, elektroforezė pritaikoma ANV atskirti nuo anglinių priemaišų, išskirstyti pagal ilgį [122], skersmenį ar laidumą [123]. Šis metodas reikalauja geros ANV dispersijos tirpale. Jai pagaminti dažnai naudojamos organinės-fluoro PAM ir SDS [44].

Siekiant pageidaujamo ANV švarumo ir aukštos išeigos, valymas atliekamas etapais, kombinuojant cheminius ir fizikinius valymo metodus [28–33]. Valymo procesas dažniausiai užima daug laiko ir energijos, kartais daugiau nei reikalauja pati sintezė. Šią problemą galima išspręsti atliekant sintezę ir valymą tame pačiame reaktoriuje (sintezės metu ar iš karto po jos).

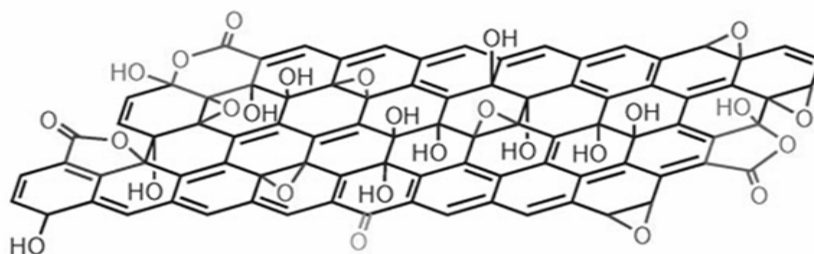
Valant sintezės metu, reaktorius suskirstomas sekcijomis, kur vienoje sekcijoje vyksta ANV sintezė, kitoje valymas. Papildomai į reaktorių prieš, per ar po sintezės įvedamos medžiagos, pašalinančios amorfinę anglį (alkoholiai, ketonai, organinės ir neorganinės rūgštys, H₂O, CO₂ ar NO) [64]. Jei ANV valomi tame pačiame reaktoriuje iš karto po sintezės, anglinės priemaišos ir metalo dalelės gali būti pašalinamos vėl įkaitinant mėginį iki 50–850 °C vandens garų ar H₂O₂ hidrolizinėje aplinkoje (susidaro hidrinta ir/ar hidroksilinta amorfinė anglis ir metalo dalelės) [81].

1.1.2. Grafito oksidas

1.1.2.1. Grafito oksido struktūros modeliai

Oksiduotas grafitas vadinamas GO. Jo cheminė struktūra yra metų metus trunkantys mokslininkų debatai ir net iki šių dienų egzistuoja nevienareikšmiškas jo struktūros modelis. Vieni iš pirmųjų GO struktūros modelį pateikė Hofmann'as ir Holst'as. Jie teigia, kad oksiduojant grafitą, jo sp² hibridizuotame paviršiuje prijungiamos tik epoksi- funkcinės grupės [124]. Ruess'as iškėlė prielaidą, kad anglies sluoksniai susideda iš tarpusavyje sujungtų kėdės konformacijos cikloheksanų, kurių paviršiuje prisijungusios ir periodiškai išsidėsčiusios epoksi- ir hidroksi- funkcinės grupės. Dėl šių funkcinių grupių, GO paviršiuje susidaro sp³ hibridizuotos sritys [125]. Vėliau Scholz'as ir Boehm'as pasiūlė modelį, pagal kurį gofruotame GO paviršiuje tam tikra tvarka yra išsidėsčiusios hidroksi- ir chinoidinės funkcinės grupės [126]. Nakajima ir Matsuo teigė, kad GO yra nestechiometrinis, amorfinis junginys [127]. Tačiau labiausiai žinomas yra Lerf-Klinowski'o modelis. Tirdami GO struktūrą jie nustatė, kad grafito oksidacijos metu paviršiaus plokštumose prisijungia hidroksi- ir epoksi-, o briaunose – karboksi- ir okso- funkcinės grupės. Taip pat buvo nustatyta, kad GO tarpsluoksninėje erdvėje įsiterpia H₂O molekulės, kurios sudaro vandenilinius ryšius su paviršiaus funkcinėmis grupėmis. Lerf'as ir Klinowski's nustatė, kad veikiant grafitą net ir stipriais oksidatoriais, jo struktūroje išlieka dalis izoliuotų dvigubųjų ryšių. Šis

mokslinėje literatūroje traktuojamas GO struktūros modelis liko nepakitęs apie 10 metų [128–132]. Tačiau reikia pažymėti, kad Dekany GO struktūros modelis prieštarauja Lerf-Klinowski'o modeliui ir teigia, kad gofruotame GO paviršiuje yra prisijungusios hidroksi-, epoksi- ir chinoidinės funkcinės grupės [133]. Viena iš naujausių GO struktūros modelių pateikė Gao Wei (1.3 pav.). Čia teigiama, kad GO struktūra atitinka jo pirmtako grafito struktūrą, o oksiduotos sritys ir aromatiniai fragmentai lakštuose išsidėstę atsitiktine tvarka. Gao Wei teigia, kad GO paviršiuje dominuoja hidroksi- ir epoksi- funkcinės grupės, kurios sudaro vandenilinius ryšius su tarp sluoksniuose įsiterpusiomis H₂O molekulėmis. GO briaunose yra prisijungusios hidroksi-, karboksi-, epoksi-, okso-, (R)oksikarbonil-, karbonil- ir laktono funkcinės grupės [134]. GO struktūroje egzistuoja alifatinės (prie šešianarių ciklinių žiedų prisijungusios funkcinės grupės) ir aromatinės (neoksiduotos) sritys. Šių sričių santykis priklauso nuo medžiagos oksidavimo laipsnio. Pagal Gao Wei modelį – GO tetraedrinę konfiguraciją deformuoja ir sluoksnių nelygumus sukelia prie anglies atomų prisijungusios hidroksi- funkcinės grupės [135].



1.3 pav. Gao Wei GO struktūros modelis [135]

Apibendrinant literatūroje pateiktus GO struktūros tyrimus galima pasakyti, kad GO – nestechiometrinis junginys [136], jo struktūra priklauso nuo grafito žaliavos struktūros ir oksidavimo laipsnio, kuris savo ruožtu priklauso nuo sintezės sąlygų bei panaudojamų oksidatorių. Oksiduojant grafitą, jo paviršiuje (plokštumose, briaunose ir defektų vietose) prisijungia elektronų donorinės ar akceptorinės funkcinės grupės (dažniausiai ~1 mmol/g) ir nuo jų santykio priklauso GO paviršiaus savybės. Oksiduoto grafito

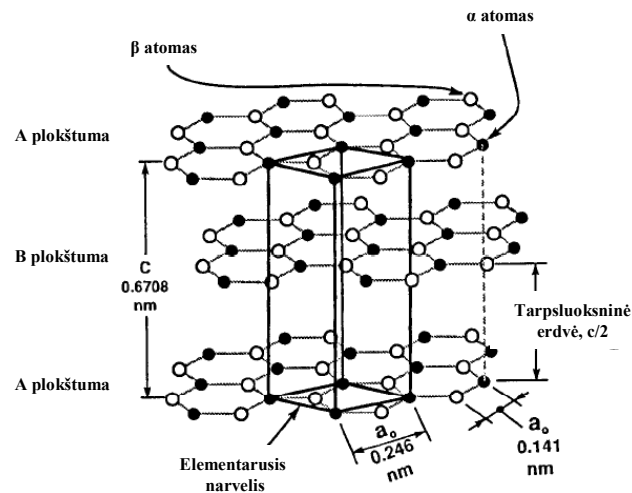
sluoksniai deformuojami dėl anglies atomų perėjimo iš sp^2 į sp^3 hibridizacijos būseną. Atsiranda GO lakštų įvairaus laipsnio banguotumas, priklausantis nuo jų dydžio [136]. Tačiau GO paviršiuje lieka ir aromatinių sričių, kuriose delokalizuotas elektronų tankis [49, 136]. GO tarp sluoksniuose įsiterpia H_2O molekulės, sudarančios vandenilinius ryšius su funkcinėmis grupėmis [131, 137]. Priklausomai nuo prisijungusio deguonies kiekio (C:O santykis nuo 4:1 iki 2:1 [138, 139]) ir hidratacijos laipsnio, grafito tarp sluoksnniniai atstumai padidėja nuo 3,354 Å iki 6–12 Å. Oksidavus grafitą, nebelieka žaliaviniam grafitui būdingo sluoksnių periodiškumo [49, 140, 141].

1.1.2.2. Grafito žaliava, grafito ir oksiduoto grafito savybės

Grafitas yra naudojamas kaip žaliava gauti GO, kuris savo ruožtu panaudojamas grafeno oksido ir grafeno gamybai [140]. Grafito struktūra yra vienas iš parametrų, nulemiantis GO ir iš jo gautų grafeno oksido bei grafeno struktūrą bei savybes. Grafitas yra pilka, metalinio blizgesio medžiaga. Jo teorinis tankis 300 K temperatūroje ir 1 atm slėgyje yra 2,23–2,26 g/cm³, tačiau dėl defektų yra mažesnis 1,3–1,95 g/cm³ [49]. Grafitas gali būti nagrinėjamas kaip vienas ant kito sukrautų grafeno sluoksnių visuma, tarp kurių veikia van der Waals'o jėgos. Heksagoninio grafito kiekvienas sluoksnis kito atžvilgiu pastumtas 0,1418 nm, kovalentinio ryšio C–C ilgis 1,42 Å, C–C–C kampas yra 120°, kristalinės gardelės parametrai $a = 2,456$ Å ir $c = 6,696$ Å, tarp sluoksnniniai atstumai 3,354 Å (1.4 pav.) [49]. Dėl kristalinės struktūros, jam būdingos ryškios anizotropinės savybės. Elektronai yra bendri visiems kristalo atomams ir tuo paaiškinamas aukštas šilumos (~250–450 W/(m·K)) ir elektrinis laidumas ($\sim 10^6$ (Ω·cm)⁻¹ eilės) kryptimi, lygiagrečia grafeno plokštumai (a kryptis). Kryptimi, statmena grafeno sluoksniams (c kryptis), šilumos (apie 80 W/(m·K)) ir elektrinis laidumas (iki 10³ kartų) yra mažesnis [49, 142]. Laidumas aukštose temperatūrose padidėja dėl grafitizacijos ir valentinių elektronų šiluminio judėjimo.

Grafito mechaninis stiprumas a kryptimi siekia 1060 GPa ir išlieka net aukštoje temperatūroje (nesant aplinkoje O₂), o c kryptimi siekia 36,5 GPa [49,

142]. Grafito Young'o modulio reikšmė 8–15 GPa, spūdumo koeficientas 20–200 MPa, stipris lenkiant 6,9–100 MPa. Mechanines savybes susilpnina grafito defektų kiekis ir pobūdis [49].



1.4 pav. Heksagoninis grafitas [49]

Kristalitų dydis, forma, orientacija, defektų pobūdis ir kiekis nulemia grafito chemines savybes. Grynas grafitas yra viena iš chemiškai inertinių medžiagų, kurių cheminį aktyvumą padidina grafeno sluoksnio išlinkimai ir defektai. Dažniausiai pasitaikantys defektai yra vakansijos, tarpai tarp plokštumų (esant aukštomis temperatūroms gali suformuoti naujus sluoksnius), sukrovimo defektai, heteroatomai (dažniausiai pasitaikantys O, H, N ir S), dislokacijos ir laiptai [49]. Švarus anglies paviršius sudarytas iš skirtingu aktyvumu pasižyminčių plokštumų ir briaunų. Dėl pavienių nesuporuotų elektronų briaunos yra chemiškai aktyvesnės nei plokštumos. Grafito reakcijos pirmiausiai vyksta aktyviose vietose – zigzago (termodinamiškai nestabili) ir kėdės pavidalo kristalo plokštumų galuose, paskui defektų vietose. Reakcijos su plokštumos paviršiumi vyksta lėčiau [49].

Normaliomis sąlygomis grafitas atsparus daugeliui medžiagų (pvz.: skystiems angliavandeniliams, organiniams junginiams, sulfidams, išlydytiems fluoridams, rūgštims, šarmams ar korozinėms dujoms). Reaktyvumas didėja, didėjant temperatūrai. Deguonies atmosferoje, >400 °C temperatūroje,

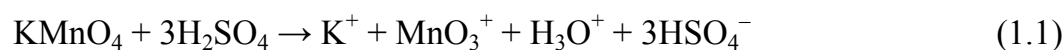
oksiduojasi iki CO₂. Oksidaciją pagreitina Fe, V, Na, Cu ir kitų metalų priemaišos, o sulėtina Cl₂ dujos, fosforo ir boro junginiai. Grafitas yra ypatingas tuo, kad išlaikydamas būdingus sluoksniškos struktūros fragmentus ir aromatinę elektroninę sistemą, sudaro interkaliatus su kitais atomais, molekulėmis ar junginiais. Susidarant grafito interkaliatams vertikalūs ryšiai ištempia, padidėja tarp sluoksniškos erdvė (iki 1 nm), tačiau kristalai nesuyra. Dažniausiai interkaliatai sudaromi grafitą veikiant neorganinėmis rūgštimis (pvz.: H₂SO₄, HClO₄, HBF₄ ar HF), šarminiais metalais (susidaro C_nMe tipo junginiai, kur n=6, 12 ir 8 (Li), n=4 (Na) ir n=8, 10, 24, 36, 48 ir 60 (K)) ar į grafito kristalinę gardelę įterpiant halogenus (pvz.: Br susidarant C₈Br ir C₂₈Br junginiams) [49]. Grafito interkaliuoti junginiai panaudojami grafenui gauti chemiškai ar termiškai atsluoksniuojant [140, 142, 143].

Grafitas, veikiamas stipriais oksidatoriais [140, 141, 144, 145], sudaro kovolentinius junginius (paviršiuje prisijungia deguoninės funkcinės grupės) ir dėl suardytos aromatinės π-konjuguotų ryšių sistemos tampa elektros izoliatoriumi [49, 136]. Jo laidumas sumažėja iki 1–5×10⁻³ S/cm. Priklausomai nuo oksidavimo laipsnio, grafito spalva pasikeičia į juodą, rudą ar geltoną. GO tampa hidrofiliu [131, 137] ir sudaro stabilias suspensijas vandenyje bei poliniuose organiniuose tirpikliuose (pvz.: etilenglikolyje, dimetilformamide ar tetrahidrofurane [146]). Vandenių suspensijų stabilumas paaiškinamas tuo, kad GO tirpaluose įgyja neigiamą krūvį ir tarp funkcinių grupių veikia elektrostatinė stūma [147]. Reikia pažymėti, kad GO yra chemiškai aktyvus todėl, gali būti lengvai redukuojamas. Palyginus su grafitu, GO skyla žemesnėje temperatūroje (200 °C temperatūroje suskyla per 10 h) [148]. GO ar suformuotos jo dangos ir plėvelės yra naudojami kaip žaliava gauti grafeną dideliais kiekiais.

1.1.2.3. Grafito oksido sintezė

1859 m. Oksfordo universitete anglų chemikas B. C. Brodie pirmą kartą susintetino GO. Sintezė buvo vykdoma pakopomis, grafitą veikiant KClO₃ ir HNO₃ mišiniu [144]. Tik po 40 metų L. Staudenmaier'is patobulino GO

sintezės metodą, pridėdamas konc. H₂SO₄ mišinio rūgštingumui padidinti. Šis nežymus pakeitimas metodikoje supaprastino GO sintezę iki visiškos oksidacijos vienoje pakopoje [145]. 1958 m. Hummers'as ir Offeman'as pasiūlė saugesnį ir dar greitesnį GO sintezės metodą, oksiduojant grafitą H₂SO₄, NaNO₃ ir KMnO₄ mišinyje, <20 °C temperatūroje. Sintetinant GO Hummers'o metodu, kaip oksidatorius naudojamas KMnO₄, kurio oksidacinės savybės stipriausios rūgštinėje terpėje (pridedama H₂SO₄ ar HCl) [141]. KMnO₄ reaguojant su H₂SO₄ susidaro Mn₂O₇ selektyviai oksiduojantis alifatinius dvigubuosius ryšius, tuo tarpu HCl naudojama rečiau, nes sukelia eilę šalutinių procesų [140]:



Reakcijos eigoje susidarę MnO₂ nuosėdos pašalinamos paveikiant jas H₂O₂. Mišinio perplovimas su HCl pašalina metalų jonus. Sintetinant GO Hummers'o metodu buvo nustatyta, kad GO tarp sluoksniuose įsiterpia H₂SO₄, kuri tarp sluoksniinę erdvę išplečia nuo 3,4 iki 6,5–7,5 Å. Šis metodas ir įvairios jo modifikacijos naudojamos iki šių dienų. M. J. McAllister ir kt. šiame metode kaip oksidatorių panaudojo KClO₃, tačiau jis yra nesaugus dėl reakcijos metu išsiskiriančių ClO₂ dujų [149]. Marcano ir kt. patobulino Hummers'o metodą, grafito oksidaciją vykdydami KMnO₄ ir H₂SO₄/H₃PO₄ (tūrių santykiu 9:1) mišinyje. Tai yra saugesnis GO gavimo metodas (neišsiskiria toksinės dujinės medžiagos NO₂, N₂O₄ ar ClO₂) ir gaunamas labiau oksiduotas produktas [150]. T. Chen ir kt. [151] bei S. J. Wang ir kt. [25] šiuo metodu oksidavo atsluoksniuotą grafitą. S. Chandra ir kt. grafito oksidacijai pritaikė modifikuotą Hummers'o metodą, kuriame KMnO₄ buvo pakeistas K₂Cr₂O₇ oksidatoriumi. Šio modifikuoto metodo privalumas – nereikia pašalinti nuosėdų iš reakcijos mišinio. Vandenyje tirpus oksidatorius ir neorganinės druskos lengvai išplaunamos centrifuguojant [152]. J. Chattopadhyay ir kt. į reakciją įvedė

m-chlorperoksibenzoinę rūgštį (oksidatorius) [156]. Siekiant gauti labai oksiduotą produktą, literatūros šaltiniuose aprašomas GO gavimo būdas Hummers'o metodu iš dalinai oksiduoto grafito. Sintetinant GO Hummers'o metodu, grafitas kelias h maišomas $K_2S_2O_8$, P_2O_5 ir H_2SO_4 mišinyje 80 °C temperatūroje. Paskui mišinys skiedžiamas dideliu dist. H_2O kiekiu ir filtruojant išplaunamas iki neutralaus pH. Gautas dalinai oksiduotas grafitas išdžiovinamas ir toliau veikiamas Hummers'o metodu [153, 154].

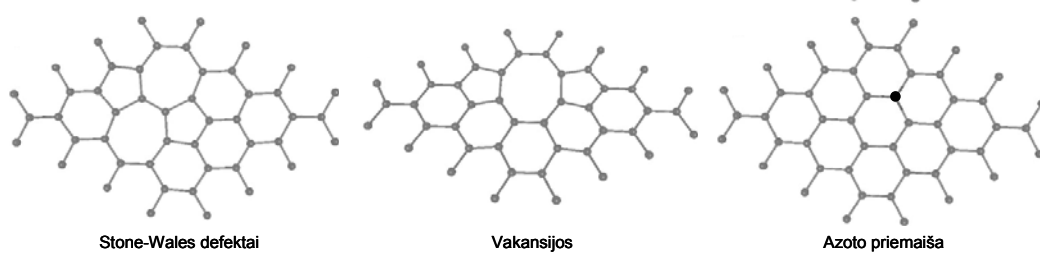
Apibendrinant galima teigti, kad GO sintezei plačiai naudojami oksidatoriai tokie kaip: nemetalai (halogenai ir deguonis), sudėtiniai metalų anijonai (MnO_4^- , MnO_4^{2-} ar $Cr_2O_7^{2-}$), koncentruotos rūgštys (H_2S , H_2SeO_4 , H_3BO_3 ir HNO_3), peroksidai ir peroksojunginiai (H_2O_2 ir $K_2S_2O_8$). Veikiant stipriomis rūgštimis (H_2SO_4 , HNO_3 ar $HClO_4$) ne tik oksiduojamas grafitas, bet ir susidaro GO interkaliatai. Iš gautos GO suspensijos, galutiniame sintezės etape, pašalinamos druskos ar jonai centrifuguojant [152, 154], filtruojant [153] ar dializės būdu [25, 155].

1.1.3. Grafenas

1.1.3.1. Grafeno struktūra ir savybės

Grafenas yra pagrindinis struktūrinis elementas daugeliui anglies alotropinių modifikacijų, tokių kaip grafitas, ANV, fulerenai ir kt. [138, 139]. Jis yra kelių tipų: vienasluoksnis, dviejų ar daugiau sluoksnių (≤ 10 sluoksnių). Sluoksniuotame grafene lakštai išsidėsto kaip heksagoniniame grafite. Vienasluoksnis grafenas yra vieno anglies atomo storio (0,34 nm) dvimatė kristalinė medžiaga, sudaryta iš kondensuotų benzeno žiedų [157, 158]. Grafenas turi dvimatę heksagoninę kristalinę gardelę. Grafeno C atomai yra sp^2 hibridizacijos būsenoje; kiekvienas anglies atomas sudaro 3 σ kovalentinius ryšius su gretimais atomais, o išorinio sluoksnio p elektronų tankis delokalizuotas visame lakšte [49, 157]. Grafeno kraštai yra zigzago ar krėslo formos. Dažniausiai pasitaikantys lakšto defektai: vakansijos, intarpai ir Stone-Wales'o defektai [59] (1.5 pav.), kurie deformuoja kristalinę gardelę ir sukelia

sluoksnio bangas (8–10 nm skersmens ir 0,7–1 nm aukščio). Defektai ir lakšto kraštai grafene yra cheminio aktyvumo centrai (aktyvumas paaiškinamas nesuporuotų elektronų buvimu, dėl nutrauktų cheminių ryšių), tuo tarpu idealus grafeno lakštas yra chemiškai atsparesnis ir nesioksiduoja esant įprastinėms sąlygoms, todėl gali būti eksploatuojamas ore ir net agresyvesnėje aplinkoje [59, 157, 159].



1.5 pav. Grafeno lakšto defektai [159]

Grafeno teorinis savitasis paviršiaus plotas yra iki 2600 m²/g, tankis tik 2,2 g/cm³ [157]. Dėl π -konjugacijos grafene atsiranda ypatingos elektrinės, šiluminės ir mechaninės savybės, kurios yra panašios į ANV savybes. Grafeno kristalai pasižymi puslaidininkinėmis ar pusmetalių savybėmis. Kelių sluoksnių grafenas yra kaip metalinis laidininkas [142]. Grafeno elektrinis laidumas yra 10⁶ (Ω·cm)⁻¹ eilės, krūvio transportas kambario temperatūroje – balistinis [158]. Grafeno šilumos laidumas siekia 3–6×10³ W/(m·K) [157, 158]. Jo optinis pralaidumas siekia net ~97,7 %. Grafenas yra viena iš stipriausių medžiagų pasaulyje (Young'o modulis 0,5–1 TPa, standumas nuo 130 GPa iki 1 TPa, mechaninis stiprumas 1060 GPa, elastinis modulis nuo 0,25 TPa) [157, 158]. Grafeno savybes susilpnina defektai, lakšto išlinkimai ir sp³ hibridizuotos sritys. Toks grafenas gaunamas iš GO cheminės ar terminės redukcijos metu [37, 142, 149, 160, 161].

1.1.3.2. Grafeno gavimo metodai

Mikromechaninis atsluoksniavimas. 2004 m. už atrastą grafeną K. Novoselov'as ir A. Geim'as gavo Nobelio premiją. Nuo to laiko padidėjo

mokslininkų susidomėjimas šia unikalia anglies atmaina [158]. Pirmą kartą vienasluoksnį grafeną Geim'o vadovaujama grupė gavo iš grafito, panaudodama mikromechaninį atsluoksniavimą „lipnios juostos“ metodu. Gautas agregatas buvo ištirpintas acetone ir grafenas perkeltas ant oksiduoto silicio pagrindo. Siekiant pašalinti priemaišas, grafenas iškaitinamas 1 h redukuojančioje atmosferoje (H_2/Ar) 200 °C temperatūroje, ar 500 °C temperatūroje vakuume [24, 157]. Šiuo metodu gaunami maži grafeno kiekiai, kurie panaudojami grafeno savybių tyrimams.

SiC sublimacijos metodas. 2003 m. Džordžijos technologijos instituto mokslininkų grupė pirmoji aprašė paprastą elektronikos prietaisų gamybos procesą, panaudojant epitaksiškai užaugintą grafeną, SiC sublimacijos metodu. Tuo tikslu kristalinio SiC lakštas kaitinamas >1300 °C temperatūroje, vakuume. Aukštoje temperatūroje Si atomai išgaruoja nuo paviršiaus ir likę C atomai savaime persitvarko ir grafitizuojasi (Ar atmosferoje), sudarydami korėtą struktūrą. Šio metodo privalumas – gaunama didelio ploto grafeno plėvelė, tačiau trūkumas yra tas, kad sunku kontroliuoti jos morfologiją [37, 162, 163].

CVD metodas. Kol kas geriausias mokslininkų pasiektas rezultatas – vienasluoksnio grafeno sintezė CVD metodu, anglies turinčių dujų (dažniausiai C_6H_6 , C_2H_4 ar CO) aplinkoje, aukštoje temperatūroje (~1000 °C). Grafenas formuojasi ant monokristalinio Ni [157], Co, Pt, Ir, Ru paviršiaus, Ni ir Cu folijos [164], ar Ti ir Ta karbidų [165, 166]. Legiravus Ni paviršių Au, grafenas formuojasi mažesnėje temperatūroje (450 °C). Ant Me paviršiaus susiformavusias grafeno dangas lengva perkelti ant pasirinkto pagrindo, ištirpinant Me praskiestame HCl tirpale [167]. Šiuo metodu grafenas gaunamas dideliais kiekiais, tačiau mišinyje yra ir daugiasluoksnio grafeno priemaišų.

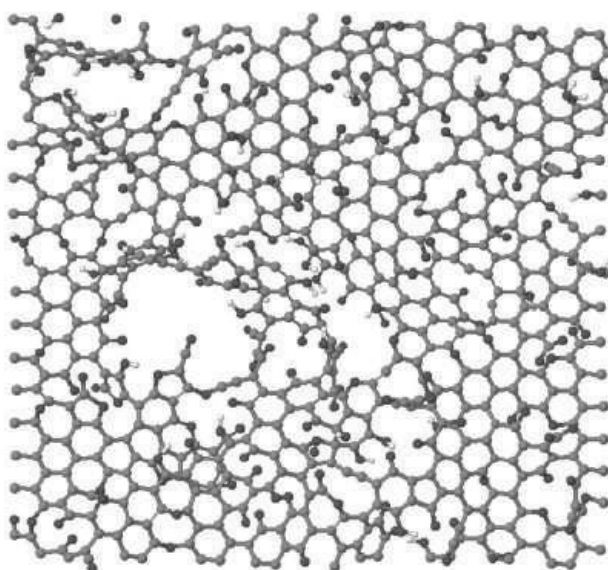
Interkaliuoto grafito atsluoksniavimas. Grafito interkaliuoti junginiai panaudojami grafenui gauti chemiškai (panaudojant atsluoksniavimo iniciatorius pvz.: etanolį) ar termiškai atsluoksniuojant [140, 142]. Perspektyviausias būdas gauti 1–15 sluoksnių storio grafeną yra interkaliuotų grafito junginių staigus įkaitinimas (iki 1050 °C temperatūros). Aukštoje temperatūroje, padidėja interkaliuotų molekulių slėgis arba skylant

interkaliuotai molekulei ar jonui susidaro dujinės medžiagos, kurios padidina slėgį interkaliato tarp sluoksnių erdvėje, taip susilpninamos van der Waals'o kohezijos jėgos ir grafitas išsisluoksniuoja. Gaunama daug defektų turinti anglinė struktūra, sudaryta iš sluoksniuotų grafitinių domenų [49, 140, 142]. Interkaliuotas grafitas (pvz.: 1 g grafito interkaliatas su 0,6 g SO₃) gali būti išsisluoksniuojamas veikiant mikrobangomis [143].

Grafito atsluoksniavimas tirpikliuose. Grafenui iš grafito gauti naudojamas švelnus metodas, pagrįstas solvatacija. Tuo tikslu grafitas disperguojamas organiniuose tirpikliuose (N-metilpirolidone [37], dimetilformamide, γ -butirolaktone, dimetilacetamide, benzene ar kt.) ar vandeniniuose tirpaluose (pridedant PAM, fluoro turinčių aromatinių junginių ar amoniako) veikiant ultragarsu ar mikrobangomis. Buvo nustatyta, kad optimali skysčio paviršiaus energija grafitui yra apie 40–50 mJ/m² [168, 169]. Veikiant ultragarsu ar mikrobangomis, skystis patenka į grafito tarp sluoksnius, jį atsluoksniuoja ir grafenas lieka koncentruotas suspensijoje. 1 μ m skersmens vianaslukšniai grafeno lakštai gali būti atskirti centrifuguojant. Grafeno išeiga siekia 1–2 %. Geresni rezultatai pasiekiami veikiant ultragarsu įvairiuose tirpikliuose suspenduotą interkaliuotą grafitą (dažniausiai C₈K ar C_{12n}K tipo struktūras) [49].

Grafeno gavimas iš GO. Dideliais kiekiais grafenas gaunamas iš GO ar sluoksniuoto grafeno oksido cheminės ir elektrocheminės redukcijos ar terminio atsluoksniavimo būdu. Grafeno oksidas pagaminamas GO suspendavus tirpale ir paveikus kelias valandas ultragarsu (ultragarso poveikyje skysčio molekulės patenka į GO tarp sluoksnius ir suskaldo jį, sudarydamos stabilią suspensiją) ar ilgą laiką tarpą purtant [140, 152, 170, 171]. Cheminės ir elektrocheminės redukcijos ar terminio atsluoksniavimo būdu gauto grafeno π -ryšių sistema ir elektrinis laidumas atstatomas tik dalinai. Anglies oksidų netekimas generuoja visiškai naują paviršių, kuris gali būti panašus, arba visiškai nepanašus į buvusį prieš pašalinant funkcinę grupę [49].

1. *Cheminė redukcija*. Ekonomiškas ir veiksmingas gamybos metodas yra cheminė redukcija, kuri vykdoma GO ir grafeno oksido koloidiniuose tirpaluose, panaudojant tokius reduktorius kaip: hidraziną [160] (hidrazino monohidratą [38, 142, 160], dimetilhidraziną [172], bevandenį hidraziną [170]), hidrochinoną [173], ličio aliuminio hidridą, natrio tetrahydroboratą, natrio hidridą [140, 157, 174], halogenido rūgštis (HI, HBr), sieros turinčius junginius (NaHSO_3 , SO_2 , SOCl_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$), šarminius tirpalus (pvz.: 0,1 M NaOH) [157, 175], alkoholius (fenilmetanolį, metanolį, etanolį, 2-propanolį) ir vandenį [176]. Cheminė redukcija gali būti vykdoma GO paveikiant H_2 dujomis (kaitinant Ar/ H_2 dujų atmosferoje) [157]. Šiuo metodu gauto produkto labai maža išeiga ir bloga kokybė (susidaro 1–4 sluoksnių grafenas, dalinai atstatyta sp^2 hibridizacija ir yra likę funkcinės grupės) (1.6 pav.) [134]. Grafeno lakšto varža atsistato per 4 ar 5 laipsnius, palyginus su pradine medžiaga [157, 177].

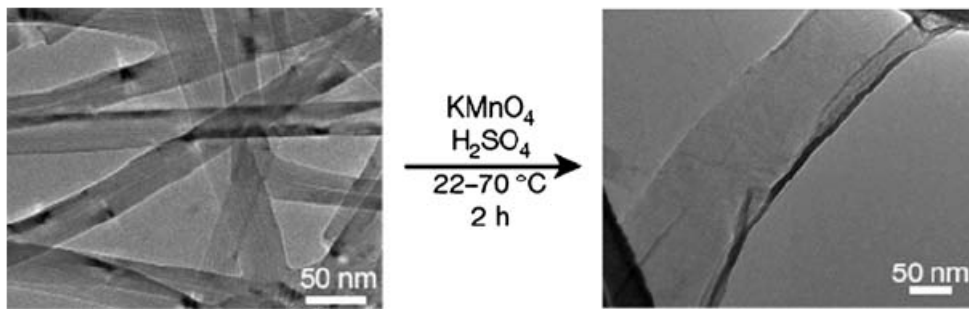


1.6 pav. rGO atominio modelio schema. Pavaizduotos vakansijos, topologiniai defektai ir funkcinės grupės [134].

2. *Elektrocheminė redukcija*. Elektrocheminei redukcijai GO padengiamas Me dalelėmis elektrocheminio nusodinimo metodu [178]. Tada suformuojamas plonas GO sluoksnis ant stiklo ar plastiko pagrindo ir

panardinamas į cełę, užpildytą natrio fosfatinu buferiu. GO redukcija prasideda esant -0,6 V elektrodo potencialui, o baigiasi, kai potencialas pasiekia -0,87 V. Tokiu metodu gauto grafeno išmatuotas laidumas siekia apie 8500 S/m [140, 179].

3. *Terminė redukcija.* GO ar sluoksniuoto grafeno oksido terminė redukcija prasideda nuo ~200 °C inertinėje ar redukuojančioje aplinkoje, tačiau yra efektyvesnė aukštose temperatūrose [155]. Termiškai redukuojant GO ar sluoksniuotą grafeno oksidą, jis staigiai įkaitinamas inertinėje atmosferoje 1050 °C temperatūroje ir palaikomas dar apie 30 s [149, 161]. Aukštoje temperatūroje suyra funkcinės grupės išsiskiriant CO ir CO₂ dujoms, taip pat išsiskiria interkaliuotas H₂O ir susidaro mažos molekulinės masės angliavandeniliai [37, 161]. Termiškai redukuojant prarandama apie 30 % GO masės, jis išsisluoksniuoja (c kryptimi), 1–4 sluoksnių grafeno lakštuose susidaro vakansijos ir topologiniai defektai. Šiuo metodu gauto grafeno plokštumos elektroninė struktūra ir laidumas (1000–2300 S/m) atstatomas tik dalinai [140, 161]. Termiškai rGO C/O santykis apie 10/1, tuo tarpu GO C/O santykis apie 2/1 [149] ir šis santykis pasikeičia iki 660/1 kaitinant medžiagą aukštesnėje temperatūroje arba ilgesnį laiko tarpą [180].



1.7 pav. TEM nuotraukos. DANV oksidavimas iki grafeno [181].

Grafeno gavimas iš ANV žaliavos. Grafeno nanojuostos gali būti gaunamas iš ANV mišinio keletu būdų. Vienas iš jų – atvirais galais DANV sukarpymas KMnO_4 ir H_2SO_4 mišiniu (1.7 pav.) [181]. Kitu būdu ANV mišinys paveikiamas Li ir NH_3 , susidarant $\text{Li}(\text{NH}_3)_n$ tipo interkaliantams, kurie vėliau paveikiami HCl bei atkaitinami 1000 °C temperatūroje. ANV gali būti

dalinai įterpiami į polimero plėvelę ir paveikiami plazminiu esdinimu. Dar vienas būdas gauti grafeną – organiniame tirpiklyje suspenduotų ANV–COOH veikimas ultragarsu ir vėliau redukavimas hidrazinu ar vandeniliu. Susidariusio produkto išeiga yra 100 % [157, 160, 182].

Priklausomai nuo pasirinkto grafeno gavimo metodo, jis pasižymi skirtingomis savybėmis, bei pritaikomas skirtingose srityse.

1.2. Anglinių nanometrinių struktūrų dangos ir plėvelės

1.2.1. Anglinių nanometrinių struktūrų dangų ir plėvelių gamybos metodai

Anglinių nanometrinių darinių dangos ir plėvelės sintetamos arba suformuojamos iš organinių tirpiklių ar vandeninių suspensijų ant pasirinkto pagrindo. Grafeno plėvelės gali būti gaunamos mikromechaniškai atsluoksniuojant grafitą [24, 157, 183] ar SiC sublimacijos metodu [37, 162, 163]. ANV ir grafeno dangoms gauti plačiai naudojamas CVD metodas [68, 157, 164–167, 184–187]. Suspenduotų anglinių nanodarinių dangos suformuojamos ant pasirinkto pagrindo – išliejant [10, 12, 188, 189], išsukant [12, 22], panardinant [11, 19, 190], užpurškiant [186], įmirkant [10], filtruojant [10, 12, 21, 18], Langmuir-Blodgett'o metodu [155, 191], išgarinant grafeno oksido hidrozoį [204] ir kitais metodais. Plėvelės ir dangos gali būti pagaminamos vieno ar daugiau sluoksnių, taip pat sluoksniuojamos su polimerais ar kitomis organinėmis medžiagomis (pvz.: ANV sluoksniuojami su poli(metil metakrilatu), poli(etileniminu) [19] ar PVA [188, 189]). Susidariusioms struktūroms sutvirtinti, plėvelės ir dangos kaitinamos neaukštoje temperatūroje. Kaitinimas suriša komponentus elektrostatinėmis, donoroakceptorinėmis ir vandenilinės sąveikos jėgomis [188, 189]. Gaminant dangas ir plėveles yra kontroliuojamas anglinių nanodarinių išsidėstymas, paviršiaus morfologija, storis ir paviršiaus plotas. Šie parametrai priklauso nuo gamybos metodo ir sąlygų [155]. Plėveles ir dangas sudarantys angliniai nanodariniai gali būti išdėstyti atsitiktinai [18] arba orientuoti tam tikra tvarka

[12, 22]. Jų išsidėstymas kontroliuojamas dujų ar skysčio srautu, magnetiniu ar elektriniu laukais [11, 12, 188–190]. Dažnai dangų ir plėvelių, užneštų ant aukštai temperatūrai atsparaus pagrindo, paskutiniame formavimo iš suspensijų etape panaudojamas iškaitinimas vakuume. Iškaitinimo etape pašalinamos funkcinės grupės, PAM ar organinių tirpiklių likučiai. Be to, dangos gali būti grafitizuojamos $>1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje, inertinių dujų sraute [25].

CVD metodu grafeno ir ANV dangos sintetamos ant aukštomis temperatūroms atsparaus [191], poliruoto, švaraus [65, 68] ar katalizatoriumi padengto pagrindo [62, 157, 164, 167, 192, 193]. Sintezėje naudojami anglies šaltiniai – CO arba angliavandeniliai, o pagrindas – silicio [68], SiO_2 [187], ceolito [51], mezoporinio kvarco, kvarco [65], MgO ar Al_2O_3 [43]. ANV dangos gali būti nusodinamos ir ant reaktoriaus sienelių [44, 64]. Kontroliuojant sintezės parametrus, šiuo metodu sintetamos didelio ploto, 1–10 sluoksnių grafeno ir vertikalčiai orientuotų VANV ar DANV dangos [22]. SiC sublimacijos metodu taip pat sintetamos didelio ploto grafeno plėvelės, tačiau jų morfologija yra sunkiai kontroliuojama [37, 162, 163]. Gautos dangos gali būti perkeliamos ant kito pagrindo paviršiaus [22, 167].

Optiškai skaidrios, tolygios, lanksčios, laidžios ir mechaniškai atsparios ANV [13, 18] ir grafeno dangos ar plėvelės iš anglinių nanodarinių suspensijų ruošiamos etapais: gaminamos suspensijos, paruošiami pagrindai ir tik tuomet formuojamos dangos. Kokybiškų dangų ir plėvelių suformavimą užtikrina ilgą laiką tarpą stabilių suspensijų pagaminimas. Dangos ir plėvelės yra gaminamos iš ANV, grafeno, GO, grafeno oksido, funkcionalizuotų ir chemiškai modifikuotų anglinių nanodarinių, suspenduotų vandenyje ir organiniuose tirpikliuose. Dėl anglinių nanometrinių darinių hidrofobinių savybių ANV flokuliuojasi [10], o grafeno plokštelės sudaro agregatus. Suspensijai stabilizuoti pridedama PAM (pvz.: SDS, natrio dodecilbensulfonato [18, 21, 191, 194]), nejoninių ar joninių polimerų (pvz.: PVA) [41], organinių (pvz.: 2-aminoetanolio) ar neorganinių bazių (sudaro $-\text{COO}^-\text{Me}^+$) [152] ir veikiama ultragarsu. Tačiau PAM užteršia dangas ir apriboja jų pritaikymo galimybes [191]. Grafeno stabilios suspensijos gali būti pagamintos iš grafeno, chemiškai

modifikuoto mažomis organinėmis molekulėmis (stabilizuoja per π -sąveiką), nanodalelėmis (Au, TiO₂), arildiazonio druskomis ar sulfoninat grafeno paviršių. Pagamintos chemiškai modifikuoto grafeno dangos pasižymi elektriniu laidumu, kuris yra 10² S/m eilės [147]. Stabilios vandeninės suspensijos gaminamos iš funkcionalizuotų ANV [13, 19, 20], GO ir grafeno oksido [148]. Pagamintos dangos ir plėvelės, priklausomai nuo panaudojimo tikslo, gali būti redukuotos iki ANV ir grafeno. GO suspensijos yra stabilios poliniuose tirpikliuose ir gali būti stabilizuojamos per elektrostatinę sąveiką maišant su polianilinu, polialilaminu, hidrochloridu, vienos vijos DNR, polistireno sulfonatu ar polimerais ir PAM (fosfolipidais-polietilenglikoliu ar polistirenu). Taip gaunamos plonesnės kompozitinės dangos ir plėvelės [17, 195–197]. Funkcionalizuotas (fenilizocianatu ar izocianatu) grafeno oksidas gerai suspenduojamas organiniuose tirpikliuose, tokiuose kaip dimetilformamidas ar toluenas [177].

Pagrindas ant kurio formuojamos dangos (iš jų suspensijų) – kietas, vienalytis paviršius, gaminamas dažniausiai iš stiklo [19, 20], SiO₂/Si [198, 199], Si [177, 183], polimerų (pvz.: poli(dimetilsiloksano) ar poli(vinilidenfluorido)) [13, 18] ir neorganinių oksidų (pvz.: Al₂O₃) [18, 21, 183, 191]. Ant jo įkomponuojamos tam tikra tvarka išdėstytos ar atsitiktinės orientacijos anglinės struktūros. Priklausomai nuo dangų pritaikymo galimybių ir jų gamybos metodų, pagrindas gali pasižymėti skaidrumu, plastiškumu, poringumu, laidumu ar kitomis reikalingomis savybėmis. Siekiant stipresnės anglinės dangos adhezijos su pagrindu (kovolentinė sąveika, vandeniliniai ryšiai ar van der Waals'o jėgos [20, 196, 200]), jo paviršius gali būti modifikuojamas [11, 13, 19] (pvz.: adheziją pagerinti stiklas veikiamas rūgštimi ar (aminopropil) trietoksilanu [155], kvarcas paveikiamas silanu [25], Si paviršius oksiduojamas kaitinant deguoninėje aplinkoje [183] ar modifikuojamas hidrofiliniu aminų monosluoksniu [190]).

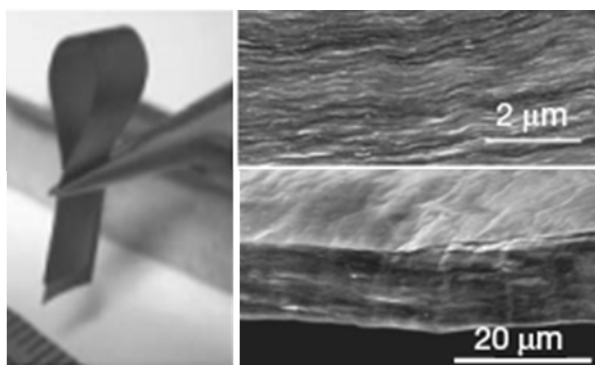
Anglinių nanodarinių dangos formuojamos nesudėtingais liejimo, panardinimo ir išpurškimo metodais, tačiau yra sunku kontroliuoti jų storį ir dalelių išsidėstymą. Taip pat sunku kontroliuoti dangos storį, įvairias

medžiagas padengiant anglinių nanodarinių sluoksniu įmirkymo būdu [10]. GO ir ANV agreguojasi gaminant dangas liejimo, panardinimo ir išpurškimo metodais. Siekiant to išvengti, kaip tirpikliai dažnai naudojami 1,2-dichlorbenzenas ir chloroformas, o džiovinama vakuume [25, 191]. rGO gerai suspenduojamas metanolyje ir formuojant dangą tirpalas išgarinamas džiovinant N_2 dujomis. Gaminant šiais metodais dangas, ANV prie funkcionalizuoto pagrindo paviršiaus prisitvirtina cheminiais ryšiais ir van der Waals'o sąveika, dėl to gali būti kryptingai sulenkti kontroliuojant kryptinį skysčio srautą, skysčio-oro kontakto ribą bei selektyvią adsorbciją ant pagrindo [11, 190]. Suformuotos GO ar rGO dangos gali būti papildomai veikiamos reduktoriais (siekiant atstatyti laidumą). Susidariusios grafeno dangos gali būti perkeltos ant kito, pritaikymams reikalingomis savybėmis pasižymintio pagrindo [198].

Dangas formuojant išsukimo būdu, jų storis kontroliuojamas pasirenkant anglinių nanodarinių suspensijos koncentraciją ir apsukų skaičių [155, 191, 199]. Norint pagreitinti tirpiklio išgaravimą, išsukimas atliekamas inertinių dujų sraute [199]. Šiuo būdu suformuojamos netvarkingai orientuotų ANV dangos [191]. Siekiant pagaminti vertikalčiai orientuotų ANV dangas, pirmiausia CVD metodu ANV nusodinami ant pagrindo, o paskui padengiami EP išsukant. Pašalinus pagrindą, ANV/EP plėvelės paviršiai nupoliruojami [22]. Išsukant gaminamos kompozitinės grafeno dangos polimero (pvz.: polistireno) matricoje. Norint pašalinti tirpiklio ir reduktoriaus priemaišas, dangos iškaitinamos ~ 200 °C temperatūroje [177]. Išsukant taip pat gaminamos ypač plonos GO dangos silikagelyje, kurios vėliau redukuojamos iki grafeno. Redukuojant GO dangas atstatomas elektrinis laidumas nuo 10^{-3} iki 1 S/cm eilės [25].

Vakuuminio filtravimo metodu gaminant anglinių nanometrinių darinių dangas ir plėveles lengva kontroliuoti jų storį, parenkant pagamintos suspensijos tūrį ar koncentraciją [25, 147, 191]. Šio metodo trūkumas – pagamintos GO dangos ir plėvelės linkę susiraukšlėti (1–10 sluoksnių) [201]. Be to, filtruojant, ANV dangose ir plėvelėse išsidėsto atsitiktine tvarka. Šiuo

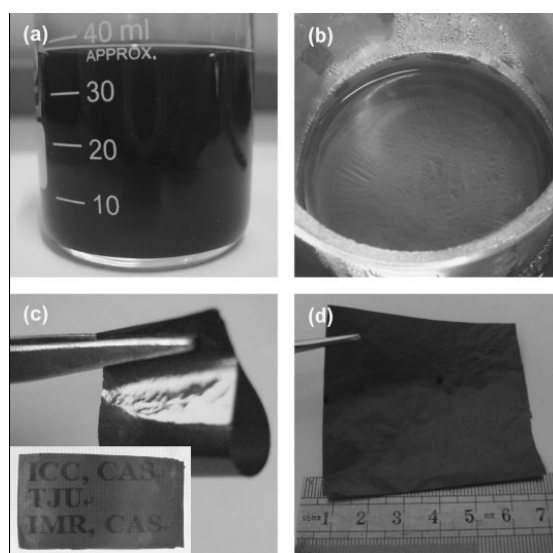
būdu suformuotos dangos gali būti perkeltos ant kito pagrindo (pvz.: kvarco [25, 201]) arba panaudojamos laisvos [26]. Siekiant perkelti dangą ant kito pagrindo suformuojamas agregatas, sudarytas iš membranos, anglinių nanodarinių dangos ir pagrindo. Šis agregatas suspaudžiamas ir laikomas apie 1 parą. Praėjus nurodytam laikui, agregatas panardinamas į tirpalą (metanolį ar acetoną), kuriame ištirpsta filtro membrana (dažniausiai PC ar celiuliozės esteriu), ir anglinių nanodarinių danga lieka perkelta ant pasirinkto pagrindo [25, 155, 191]. Ant Al_2O_3 filtro nusodintą ANV dangą galima atskirti po ja esančią ertmę užpildžius dejonizuotu vandeniu su 2 % izopropanolio. Nuo filtro atsokusi danga lieka plūduriuoti tirpale, o siekiant ją nusodinti ant kito pagrindo, tirpalas nusiurbiamas vakuumu [10]. Vakuuminio filtravimo metodu gaminami popieriaus pavidalo GO kompozitai polimero matricoje (PVA, polipropileno, poliesterio, poliuretano ar PC [157]) ir nanokompozitinės ANV ar GO/organinių dažų (pvz.: Kongo raudonojo, metileno žaliojo) dangos [36, 202]. Popieriaus pavidalo plėvelės gaunamos pašalinus membraną (1.8 pav.). Pagamintos GO ir ANV kompozitinės plėvelės pasižymi puikomis mechaninėmis savybėmis, kurios labai priklauso nuo pagaminimo metodo, kompozitą sudarančių medžiagų savybių bei H_2O , polimero ar organinio dažo kiekio plėvelėje [26, 36, 202].



1.8 pav. Vakuuminio filtravimo metodu gauta popieriaus pavidalo GO plėvelė [26]

Langmuir-Blodgett'o metodu formuojant plėveles, gali būti kontroliuojamas anglinių nanometrinių darinių išsidėstymas. Gaminant GO plėveles, pirmiausia paruošiama anglinių nanometrinių darinių suspensija

organiniame tirpiklyje (pvz.: metanolyje) ir atsargiai paskleidžiama vandens paviršiuje. GO lakštai plaukioja vandens/oro fazių sąlyčio riboje, o tarp lakštų kraštuose išsidėsčiusių funkcinų grupių veikia elektrostatinės stūmos jėgos. Esant mažai koncentracijai jie lieka disperguoti kaip monosluoksniai. Didėjant GO koncentracijai vandens/oro fazių sąlyčio riboje, tarp lakštų pradeda veikti traukos jėgos, leidžiančios jiems persikloti. Gauta plūduriuojanti plėvelė perkeliama ant pasirinkto pagrindo ir lėtai iškeliami iš tirpalo [147, 155, 203]. Langmuir-Blodgett metodu formuojant ANV plėveles, jie suspenduojami su PAM [191].



1.9 pav. Grafeno oksido plėvelės gaminimas išgarinant hidrozolį: a) grafeno oksido hidrozolis; b) skysčio/dujų sąlyčio riboje susiformavusi membrana; c) ir d) išdžiovinta membrana [204]

Membranos gali būti gaminamos išgarinant grafeno oksido hidrozolį skysčio/oro tarpfazinėje riboje (1.9 pav.). Grafeno oksido hidrozolis (pagamintas GO vandeninę suspensiją veikiant ultragarsu) kaitinamas 353 K temperatūroje, vandens vonioje. Per 10–40 min įvyksta grafeno oksido lakštų savaiminis susisluoksniavimas. Membrana susiformuoja skysčio/oro tarpfazinėje riboje (6 a ir b pav.) ir atskiriama nuo suspensijos dekantuoiant. Išdžiovinta 0,5–20 μm storio membrana pasižymi lankstumu ir skaidrumu (6 c ir d pav.). Grafeno oksido hidrozolio išgarinimo metodu gaminamos

membranos sluoksnio storis kontroliuojamas, pasirenkant hidrozolio išgarinimo laiką. Buvo nustatyta, kad susidarant membranai susijungia grafeno lakštų hidroksi- ir epoksi- funkcinės grupės, o tarp lakštų veikia van der Waals'o jėgos. Tokia membrana gali būti redukuojama iki grafeno iškaitinant [204].

Tarp kitų anglinių nanodarinių dangų ir plėvelių gamybos metodu paminėtinas yra elektroforezinis nusodinimas [205]. Šiuo metodu angliniai nanodariniai nusodinami ant pagrindo iš jų šarminių tirpalų. Dangų storis kontroliuojamas nusodinimo laiku [25]. Plazmos polimerizacijos metodu, ant atsitiktine tvarka orientuotų ANV, nusodinamos tolygios polimerizuoto pirolo plėvelės. Plėvelių storis priklauso nuo padengimo parametrų [20].

Tarp plėvelės ir dangos sudarančių ANV ar grafeno plokštelių veikia van der Waals'o jėgos [10, 204], o tarp atskirų GO lakštų funkcinė grupių ir tarp funkcinė grupių bei lakštų tarp sluoksniuose įsiterpusių H₂O molekulių susidaro vandeniliniai ryšiai [196, 200]. Nanokompozitinėse plėvelėse tarp anglinių nanometrinių darinių ir įterptų organinių molekulių funkcinė grupių susidaro vandeniliniai ryšiai [157], o tarp atskirų molekulių aromatinių žiedų atsiranda π - π tipo sąveika. Todėl, susidaro plėvelių ar dangų kompaktiškesnė sluoksninė struktūra [36, 202].

Suformuotos GO, grafeno oksido ar funkcionalizuotų ANV plėvelės ir dangos yra elektros izoliatoriai [155], todėl siekiant atstatyti elektrinį laidumą, jos redukuojamos iki grafeno ir ANV. Redukcija dažniausiai atliekama iškaitinant inertinėje aplinkoje ar vakuume (kaitinant vyksta kartu grafitizacija), veikiant hidrazino garais ar vandenilio plazma [17, 196, 201, 206, 207]. Popieriaus pavidalo GO plėvelės redukuojamos H₂/Ar srovėje, 950 °C temperatūroje [136, 201]. Redukuotų plėvelių elektrinis laidumas yra 10⁻⁴–10² S/cm eilės [136, 147], o Young'o modulio reikšmė gali siekti iki ~ 200 GPa [198].

Skaidrūs laidininkai, pasižymintys geromis mechaninėmis savybėmis – ANV polimero matricoje ar ant pagrindo – naudojami kaip daugelio fotoelektroninių prietaisų komponentai (skystųjų kristalų ekranai, saulės

elementai, prisilietimui jautrūs ekranai, organiniai šviesos diodai) [13]. Tačiau pastaruoju metu grafeno plėvelės ir dangos, pasižyminčios kur kas didesniu mechaniniu atsparumu ir elektriniu laidumu, pakeičia ANV šiuose pritaikymuose [17, 25]. Grafitinės medžiagos (grafenas, jo oksiduotos formos ir ANV) panaudojamos kaip dujų, drėgmės, skysčių ir biojutiklių platformos [17–22]. Chemiškai inertiškos, atsparios iki ~ 400 °C temperatūroms ir mechaniškai patvarios (Young'o modulis ~ 50 MPa) DANV membranos ir filtrai panaudojami dujoms ir skysčiams filtruoti (iš vandens šalinamos bakterijos ar ~ 25 nm dydžio poliovirusai, nuo sunkiųjų angliavandenilių (C_mH_n , kur $m > 12$) valoma nafta [23]). ANV membranos naudojamos farmacijos pramonėje [14], medicinoje [58, 188], kuro elementuose. Grafitinės popieriaus pavidalo ar folijos pavidalo medžiagos panaudojamos kaip apsauginiai sluoksniai, cheminių medžiagų filtrai, adheziniai sluoksniai, elektros elementų ar superkondensatorių komponentai [26]. Mechaniškai atsluoksniuoto grafeno lakštai ant SiO_2 pagrindo ir GO membranos, pasižyminčios savybėmis, kaip grynas grafenas, panaudojamos nanoelektromechaninėse sistemose [198, 208]. SiC sublimacijos metodu pagamintos grafeno dangos, lanksčios ir laidžios rGO dangos ant plastikų ar popieriaus pavidalo platformų, vertikalčiai orientuotų VANV ar DANV dangos ant Si, taikomos elektronikoje (lauko-emisijos displėjaus katoduose, plonasluoksniuose tranzistoriuose, ultrakondensatoriuose, akumuliatoriuose) [11, 22, 155, 157]. Ant SiC pagrindo užaugintos ir paveiktos standartinėmis litografinėmis procedūromis grafeno plėvelės panaudojamos nanoelektronikoje, molekulinėje elektronikoje ir kitose srityse [209, 210]. GO ir grafeno oksido dangos ir plėvelės plačiai panaudojamos grafeno dangoms ir plėvelėms gaminti, jas redukuojant [157].

2. Eksperimento metodika

2.1. Reagentai ir medžiagos

Karbonilinė geležis 97 %, dalelių dydis 4,5–5,2 μm (Sigma-Aldrich, JAV); funkcionalizuoti vienasieniai angliniai nanovamzdeliai VANV–COOH, skersmuo 1–2 nm, ilgis 5–30 μm , >90 % (Cheap Tubes Inc., JAV); ferocenas $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\geq 98\%$ (Sigma-Aldrich, Vokietija); pentakarbonilgeležis $\text{Fe}(\text{CO})_5$, 99,99 % (Fluka, Šveicarija); toluenas $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, yp. gr. (Reaxim, Rusija); *o*-ksilenas $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$, gr. (Reaxim, Rusija); tetrachlormetanas CCl_4 , $\geq 99,95\%$ (Sigma-Aldrich, Vokietija); grafitas, dalelių dydis $\geq 50\mu\text{m}$, 99,5 % (Merck, KgaA, Vokietija); Kongo raudonasis $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$, >99% (Aldrich, Vokietija); glicerolis $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$, gr. (Reaxim, Rusija); 1-bromonaftalenas ($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br}$), gr. (Reaxim, Rusija); sieros rūgštis H_2SO_4 , gr. an. (Aldrich, Vokietija); azoto rūgštis HNO_3 , gr. an. (Aldrich, Vokietija); druskos rūgštis HCl , gr. an. (Aldrich, Vokietija); HCl 0,1 mol/l fiksuotos dozės ampulės (РИАП, Rusija); natrio hidroksidas NaOH , gr. (Penta, Čekija); kalio hidroksidas KOH , gr. an. (Chempur, Lenkija); natrio karbonatas Na_2CO_3 , gr. (Reaxim, Rusija); natrio hidrokarbonatas NaHCO_3 , gr. an. (Aldrich, Vokietija); kalio permanganatas KMnO_4 , 99 % (Merck, Vokietija); sidabro nitratas AgNO_3 , 99,8 % (Merck, Vokietija); natrio nitratas NaNO_3 , 99 % (Merck, Vokietija); magnio oksidas MgO , gr. (Reaxim, Rusija); kalcio oksidas CaO , gr. (Reaxim, Rusija); geležies (II) chlorido tetrahidratas $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 99 % (Merck, Vokietija); kobalto (II) chlorido heksahidratas $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, yp. gr. (Merck, Prancūzija); nikelio (II) chlorido heksahidratas $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, gr. an. (Penta, Čekija); oksalo rūgšties dihidratas $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99,5 % (Reaxim, Rusija); kalio chromatas K_2CrO_4 , 99,5 % (Merck, Vokietija); ličio fluoridas LiF , an. gr. (Reaxim, Rusija); vandenilio peroksidas H_2O_2 , 30 % (Chempur, Lenkija); natrio dodecilsulfatas $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$, gr. (Reaxim, Rusija); amonio heptamolibdato tetrahidratas $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, an. gr. (Reaxim, Rusija); poli(vinilo alkoholis) PVA (KSE, Vokietija); gamtinis metanas CH_4 ; azotas N_2

(Elme Messer, Lietuva); argonas Ar (Elme Messer, Lietuva); pereinamųjų metalų (II) ftalatai ($\text{FeC}_6\text{H}_4(\text{COO})_2$, $\text{CoC}_6\text{H}_4(\text{COO})_2$ ir $\text{NiC}_6\text{H}_4(\text{COO})_2$) ir miristatai ($\text{Fe}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}_2)_2$, $\text{Co}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}_2)_2$ ir $\text{Ni}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}_2)_2$) susintetinti laboratorijoje; epoksidinė derva (ЭДП, Rusija); polietilentereftalatas PET (CG 3360, 3M, Italija); klijai „Moment“ (Henkel, Airija); PC membraninis filtras, 0,4 μm poros, skersmuo 45 mm (MicroCler, Roth GmbH, Airija); filtro popierius FT-3-303-090 (Sartorius-Stedim, Prancūzija).

2.2. Aparatūra

Laboratorinės elektroninės svarstyklės ABJ 120-4M, Vokietija;
laboratorinė kratyklė IK AKS 130 basic, Vokietija;
magnetinė maišyklė MSH BASIC, Vokietija;
šildymo plytelė ES-150, Danija;
elektros krosnis SNOL 8,2/1100, Lietuva;
žemos temperatūros elektros krosnis SNOL 58/350, Lietuva;
vamzdinė kaitinimo krosnis COYA 0,25.1.1/12, Rusija;
programuojamas temperatūros reguliatorius E5CK-T, Japonija;
dujų srauto reguliatorius FMA 5400/FMA 5500, Vokietija;
ultragarsinis disintegratorius VCX 130PB, SONYCS Vibra cell, JAV;
prietaisas kontaktinio kampo ir paviršiaus įtempimo matavimams CAM200, Suomija;
pH-metras InoLab pH 720 su SenTix stiklo elektrodo (WTW), Vokietija;
laboratorinė centrifuga SIGMA 1-6P, Vokietija;
elektroninės svarstyklės KERN EG420-3NM, Vokietija sumontuotos su 2 suglaustais neodimio magnetais K&J Magnetics, JAV;
multimetras MS8230B, Mastech, JAV;
vakuuminis siurblys N86 KN. 18, KNF LAB, Vokietija.

2.3. Anglinių nanostruktūrų sintezės ir valymo metodai

2.3.1. Anglinių nanovamzdelių katalitinis cheminis nusodinimas iš garų fazės

ANV sintezei buvo pasirinktas paprastas, lengvai kontroliuojamas, didelių sąnaudų nereikalaujantis kCVD metodas. CVD reaktorius buvo sumontuotas iš kvarcinio vamzdžio (ilgis 50 cm, vidinis skersmuo 2,5 cm) ir vamzdinės kaitinimo krosnies. Reaktoriaus karštojoje zonoje, panaudojant katalizatorių ir anglies šaltinį, nusodinami ANV:

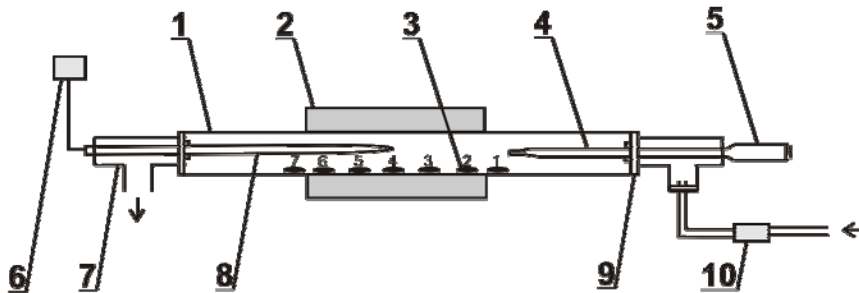


Sintezės metu pastovus dujų srautas palaikomas dujų srauto reguliatoriumi, o sintezės temperatūra – programuojamu temperatūros reguliatoriumi, kuris sujungtas su chromelio-aliumelio termopora ir vamzdine kaitinimo krosnimi. ANV nusodinimo sąlygų optimizavimui buvo atlikta eilė sintezių, besiskiriančių katalizatoriaus pirmtakais, jų paruošimu bei įvedimu į reakcijos zoną, sintezės temperatūra, nešančių dujų srauto greičiu, papildomu anglies šaltinių įvedimu, pagrindų naudojimu ir kitais parametrais. Žinant, kad kone didžiausią įtaką ANV susiformavimui ir skersmens pasiskirstymui turi katalizatoriaus dalelių ar susidariusių klasterių dydis [64], žemiau aprašytos sintezės suskirstytos pagal katalizatoriaus pirmtako panaudojimą.

Sintezė panaudojant karbonilinę geležį. Miltelių pavidalo DANV buvo susintetinti kCVD metodu, katalizatoriaus pirmtaku panaudojant karbonilinę geležį. Tuo tikslu smulkiadispersinės karbonilinės geležies katalizatoriumi ($m = 1,4 \text{ g}$) užpildytas keraminis laivelis buvo patalpintas kvarcinio vamzdžio centre. Deguonies pašalinimui 5 min, 60 ml/min greičiu per sistemą leidžiamos CH_4 dujos. Nenutraukiant dujų srauto pradedama kaitinti. 900 °C sintezės temperatūra pakeliama per 30 min ir palaikoma 210 min. CH_4 dujos, kurios tarnauja kaip anglies šaltinis ANV augti, į sistemą įleidžiamos 7 cm atstumu nuo keraminio laivelio. Reakcijos zonoje ant Fe katalizatoriaus nusėda anglinės

struktūros. Pasibaigus reakcijai, reaktorius atvėsinaamas CH₄ dujų sraute. Temperatūrai nukritus iki 500 °C, CH₄ dujų srautas nutraukiamas ir sistema atvėsinama iki kambario temperatūros. Susidaręs produktas surenkamas iš keraminio laivelio.

Sintezė panaudojant ferocena. 2.1 pav. pavaizduota ANV sintezės schema kCVD metodu, katalizatoriaus pirmtaku panaudojant ferocena.



2.1 pav. ANV sintezės schema: 1 - kvarcinis vamzdis, 2 - vamzdinė kaitinimo krosnis, 3 - šlifuoti kvarco padėklai, 4 - kvarcinis dujų įleidimo vamzdelis, 5 - švirkštas užpildytas feroceno/*o*-ksileno tirpalu, 6 - programuojamas temperatūros reguliatorius, 7 - T-formos jungiamasis vamzdelis, 8 - chromelio-aliumelio termopora, 9 - silikoninis kamštis, 10 - dujų srauto reguliatorius

Ferocenas ištirpinamas *o*-ksilene, paruošiant 0,269 mol/l koncentracijos tirpalą. Šiuo tirpalu užpildomas švirkštas (5) ir įjungiamas į sistemą, sudarytą iš kvarcinio vamzdžio (1) bei vamzdinės kaitinimo krosnies (2). Šioje sintezėje kaip anglies šaltinis tarnauja *o*-ksilenas [185, 211], o ferocenas naudojamas kaip katalizatoriaus pirmtakas ir papildomas anglies šaltinis [211–216]. Kvarcinio vamzdžio centre išdėstomi 1 cm skersmens 1–7 šlifuoti kvarco padėklai (3). Pastoviu 60 ml/min greičiu, 5 min per sistemą leidžiamas CH₄, kuris tarnauja kartu kaip anglies šaltinis ir nešančiosios dujos. Pašalinus iš sistemos deguonies pėdsakus, nenutraukiant CH₄ srauto, pradeda kaitinti. Per 30 min temperatūra pakeliama iki 900 °C ir palaikoma 60 min. Pasiekus šią temperatūrą, imamas lašinti feroceno/*o*-ksileno tirpalas 4 cm atstumu iki vamzdinės kaitinimo krosnies (2). Toks minimalus atstumas padeda išvengti atnešamų tirpalo garų kondensacijos prieš pirolizės procesą [215]. Reaktoriaus

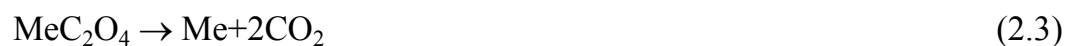
šiltojoje zonoje, 300 °C temperatūroje tirpalas išgaruoja ir CH₄ dujų srauto nunešamos į reakcijos zoną, kur pirolizės metu pasigamina nano-dispersinės geležies dalelės, veikiančios kaip aktyvūs nukleacijos centrai ANV augimui [212–216]. Per 40 min sulašinama 2,5 ml feroceno/*o*-ksileno tirpalo ir sintezė vykdoma dar 20 min. Galiausiai kaitinimas nutraukiamas ir sistema atvėsinama CH₄ dujų sraute iki 500 °C. Nutraukus CH₄ dujų srautą, sistema atvėsinama iki kambario temperatūros. Surenkamas produktas, nusėdęs ant 1–7 numeriais pažymėtų šlifuito kvarco padėklų ir vidinių kvarcinio vamzdžio sienelių (paimami 3 mėginiai iš reakcijos zonos).

Sintezė panaudojant pentakarbonilgeležį. DANV dangos ant šlifuito kvarco padėklų buvo nusodintos kCVD metodu, panaudojant katalizatoriaus pirmtaką pentakarbonilgeležį [212, 213, 217–227]. Tuo tikslu kvarcinio vamzdžio centre įdedamas šlifuito kvarco padėklas. 0,8–7,6 mol/l koncentracijos pentakarbonilgeležies toluene tirpalu užpildomas Drekselio indas. Toluenas naudojamas kaip anglies šaltinis [227], pentakarbonilgeležis naudojama kaip katalizatoriaus pirmtakas ir papildomas anglies šaltinis. CH₄ prieš patekdamas į sistemą eina per pentakarbonilgeležies tirpalą toluene ir neša į reakcijos zoną jo garus (įleidžiamas atstumu iki vamzdinės krosnies $d = 3,5\text{--}4,5$ cm). Paleidus 60 arba 80 ml/min greičiu CH₄ dujų srautą, po 5 min pradedama kaitinti. Pasiekus reakcijos zonoje 270 °C temperatūrą pentakarbonilgeležis skyla (iki Fe(CO)_n, $n = 0\text{--}4$) [223], dujų fazėje susidaro geležies klasteriai, kurie veikia kaip ANV nukleacijos centrai. Nuo sintezės metu, dujų fazėje susidariusių geležies klasterių dydžio priklauso dangas sudarančių ANV skersmuo [212, 213, 217–227]. Per 30 min temperatūra pakeliama iki 800–990 °C ir palaikoma 30–120 min. Pasibaigus sintezei reaktorius atvėsinamas iki 500 °C, tada nutraukus CH₄ dujų srautą sistema atvėsinama iki kambario temperatūros. Ant šlifuito kvarco padėklų susiformavusios dangos išimamos iš reaktoriaus.

Sintezė panaudojant Fe, Co ir Ni (II) ftalatus ir miristatus. ANV dangos buvo nusodintos ant katalizatoriumi išotinto MgO pagrindo. Sintezėje buvo naudojami katalizatoriaus pirmtakai – MeC₆H₄(COO)₂ ir

Me(CH₃(CH₂)₁₂CO₂)₂. MgO pagrindo paruošimo metodika pateikta 2.5.1. sk., išotininimo katalizatoriumi sąlygos pateiktos 2.2 lentelėje. kCVD metodu nusodinant dangas, katalizatoriaus pirmtaku išotintas pagrindas patalpinamas kvarcinio vamzdžio centre. Deguonies pašalinimui iš sistemos 20 ml/min greičiu, 5 min leidžiamos CH₄ dujos. Nenutraukiant dujų srauto pradedama kaitinti. 800 °C sintezės temperatūra pakeliama per 30 min ir palaikoma 180 min. Ant MgO pagrindo užauga ANV, katalitiškai skaidant gamtinį CH₄. Pasibaigus reakcijai, reaktorius atvėsinaamas CH₄ dujų sraute. Temperatūrai nukritus iki 500 °C, CH₄ dujų srautas nutraukiamas ir sistema atvėsinama iki kambario temperatūros. ANV pasidengęs pagrindas išimamas iš reaktoriaus.

Sintezė panaudojant Fe, Co ir Ni (II) oksalatus. MeC₂O₄ buvo pagaminti laboratorijoje iš metalų (II) chloridų ir 5 % oksalo rūgšties tirpalo. Gautos MeC₂O₄ nuosėdos buvo nufiltruotos perplaunant dist. H₂O ir išdžiovintos 50 °C temperatūroje elektros krosnyje. Katalizatoriaus pirmtaku (m = 1 g) užpildytas keraminis laivelis patalpinamas reaktoriaus centre ir deguonies pašalinimui per sistemą leidžiamos CH₄ dujos (5 min, 60 ml/min greičiu). Nenutraukiant dujų srauto pradedama kaitinti (temperatūros kėlimo režimas 12 °C/min). Palaipsniui keliant temperatūrą (iki 300 °C), atskyla MeC₂O₄·xH₂O kristalizacinis vanduo. Aukštesnėje temperatūroje (iki 500 °C) vyksta MeC₂O₄ pirolizė iki MeO (2.2) ar Me (2.3) ir apie 750 °C temperatūroje MeO redukuojami į Me (2.4 ir 2.5), ant kurių formuojasi anglinės nanostruktūros [228, 229]:



760–850 °C sintezės temperatūra palaikoma 4 h. Pasibaigus reakcijai, reaktorius atvėsinaamas CH₄ dujų sraute. Temperatūrai nukritus iki 500 °C, CH₄ dujų srautas nutraukiamas ir sistema atvėsinama iki kambario temperatūros.

Susidaręs produktas surenkamas iš laivelio bei nuo kvarcinio vamzdžio vidinio paviršiaus ir agatinėje grūstuvėlėje sutrinamas su nedideliu konc. HNO_3 kiekiu. Gauta masė atskiedžiama 250 ml rūgštis ir paliekama parai. Taip produktas išvalomas nuo katalizatoriaus priemaišų beveik nepaveikiant anglinių darinių [42, 60, 90–92]. Praėjus nurodytam laikui, rūgštis dekantuojama, o medžiaga nufiltruojama perplaunant dideliu dist. H_2O kiekiu ir išdžiovinama eksikatoriuje (užpildytas CaO).

2.3.2. Anglinių nanovamzdelių valymas nuo katalizatoriaus priemaišų

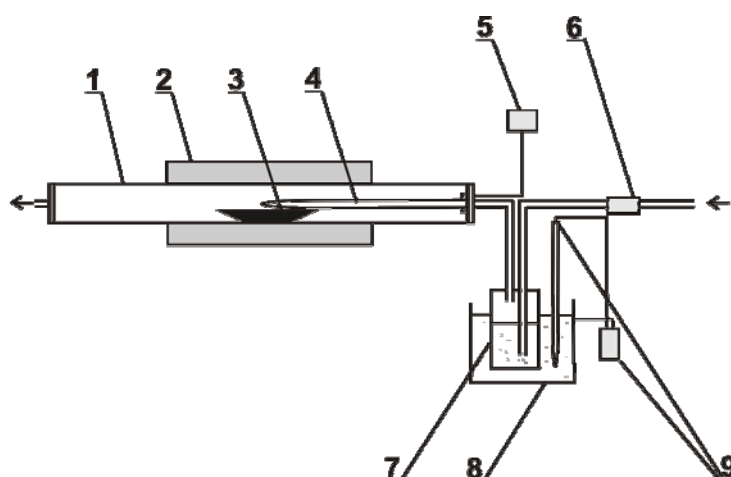
Siekiant pageidaujamo ANV švarumo, dažniausiai valymas vykdomas etapais, kombinuojant cheminius ir fizikinius valymo metodus. Tačiau tai užima daug laiko ir energijos bei prarandamas didelis medžiagos kiekis. Be to, remiantis įvairiuose literatūros šaltiniuose pateiktais duomenimis, kCVD metodu susintetintuose ANV po valymo išlieka Fe katalizatoriaus priemaišų 1–3 % [85, 90–96]. Norint greitai ir efektyviai išvalyti ANV nuo Fe katalizatoriaus priemaišų, neprarandant didelio kiekio medžiagos, pirmą kartą buvo pritaikytas valymas CCl_4 garais (oksidacija dujų fazėje).

Oksidacija dujų fazėje. Susintetintos ANV dangos ir miltelių pavidalo mėginiai buvo išvalyti nuo Fe katalizatoriaus priemaišų panaudojant aparatūrą, kurios schema pateikta 2.2 pav. Reaktoriaus centre (sudarytas iš kvarcinio vamzdžio (1) ir vamzdinės kaitinimo krosnies (2)) patalpinamas keraminis laivelis užpildytas valoma medžiaga ar anglinėmis dangomis pasidengę šlifuito kvarco padėklai (3). Per sistemą 5 min, 60 ml/min greičiu leidžiamos N_2 dujos, kurios prieš patekdamos į reaktorių praleidžiamos per CCl_4 skystį. Šiuo skysčiu užpildytas Drekselio indas (7) patalpintas vandens vonelėje (8). Pašalinus iš sistemos deguonies pėdsakus pradedama kaitinti. Per 30 min temperatūra pakeliama iki 700 °C ir palaikoma 60 min. Temperatūros režimas užprogramuojamas temperatūros reguliatoriumi (5), kuris sujungtas su chromelio-aliumelio termopora (4) ir vamzdine kaitinimo krosnimi (2). Reaktoriuje temperatūrai pakilus iki 600 °C, pradedamas šildyti CCl_4 skystis.

Pastovi 60 °C jo temperatūra palaikoma kontaktiniu termometru (9) sujungtu su vandens vonelė (8). N₂ atlieka nešančių dujų vaidmenį, kurios eidamos per šildomą CCl₄ skystį, neša jo garus į reakcijos zoną ir išneša reakcijos produktus. Reakcijos zonoje vykta tokios reakcijos:



700 °C temperatūroje susidaręs dujinės būsenos FeCl₃, N₂ dujų išneštas už reakcijos zonos ribų, nusėda ant vėsaus kvarcinio vamzdžio vidinio paviršiaus. Pasibaigus reakcijai CCl₄ skystis nustojamas šildyti, reaktorius N₂ dujų sraute atvėsina iki 500 °C. Pasiekus šią temperatūrą N₂ dujų srautas išjungiamas ir sistema atvėsinama iki kambario temperatūros.



2.2 pav. ANV valymo schema: 1 - kvarcinis vamzdis, 2 - vamzdinė kaitinimo krosnis, 3 - keraminis laivelis užpildytas valoma medžiaga, 4 - chromelio-aliumelio termopora, 5 - programuojamas temperatūros reguliatorius, 6 - dujų srauto reguliatorius, 7 - Drekselio indas pripildytas CCl₄ skysčio, 8 - vandens vonelė sujungta su 9 - kontaktiniu termometru

Oksidacija skystoje fazėje. Dalis medžiagos buvo valoma nuo Fe katalizatoriaus ir anglinių priemaišų pritaikant oksidaciją skystoje fazėje. Šis valymo metodas buvo pasirinktas siekiant modifikuoti ANV sienelių paviršių

funkcinėmis grupėmis, padidinant jų vandeninių suspensijų stabilumą ir pritaikant dangų formavime [54, 75].

Tuo tikslu medžiaga agatinėje grūstuvėlėje sutrinama su nedideliu kiekiu konc. rūgščių mišinio $H_2SO_4:HNO_3$ (tūrių santykiu 3:1). Gautas mišinys supilamas į kolbą ir sumaišomas su likusiu kiekiu šių rūgščių mišinio (200 ml). Kolba su joje esančiu turiniu 30 min 60 °C temperatūroje šildoma vandens vonelėje ir vėliau 30 min veikiama ultragarsu (15 % amplitudė). Šildymo ir veikimo ultragarsu ciklas kartojamas 1–2 kartus. Išvalyti ir funkcionalizuoti ANV paliekami nusistovėti rūgščių mišinyje, dekantuojami ir skiedžiami dideliu dist. H_2O kiekiu. Gauta suspensija centrifuguojama (20 min, 5000 aps/min). Plovimo ir centrifugavimo ciklas kartojamas kol centrifugato pH tampa neutralus. Išvalyta medžiaga išdžiovinama džiovavimo krosnyje 50 °C temperatūroje ir laikoma eksikatoriuje. Toliau darbe konc. rūgščių mišiniu išvalyti ANV bus įvardijami kaip funkcionalizuoti.

2.3.3. Grafito oksido sintezė Hummers'o metodu

Siekiant GO gauti saugiu ir greitu būdu, plačiausiai yra naudojamas Hummers'o sintezės metodas ir jo modifikacijos. Mūsų laboratorijoje grafitas buvo oksiduotas panaudojant H_2SO_4 , $NaNO_3$ ir $KMnO_4$ mišinį [35].

Tuo tikslu 600 ml stiklinė su 240 ml konc. H_2SO_4 įstatoma į ledo vonią ir maišant magnetine maišykle atšaldoma iki 3 °C. Toliau maišant, į rūgštį lėtai įpilama 5,0 g $NaNO_3$ ir 6,0 g grafito miltelių. Praėjus 10 min, lėtai (per 6 h) suberiama 30,0 g $KMnO_4$. Stebima, kad viso maišymo metu temperatūra nepakiltų virš 20 °C. Supylus reikiamą $KMnO_4$ kiekį, stiklinė su mišiniu išimama iš ledo vonios ir paliekama 3 paroms. Praėjus nurodytam laikui, stiklinė su mišiniu maišant pašildoma iki 35 °C ir pasiekus šią temperatūrą per 30 min supilama 276 ml dist. H_2O . Stebima, kad temperatūra nepakiltų virš 70 °C. Karšta suspensija maišoma dar 15 min. Praėjus nurodytam laikui, suspensija praskiedžiama iki 840 ml. Norint pašalinti MnO_2 ir $KMnO_4$ perteklių lėtai įpilama 20 ml konc. H_2O_2 (mišinys nuolat maišomas). Gautos geltonai-rudos nuosėdos dar karštos nufiltruojamos ir perplaunamos 600 ml

10 % HCl ir dist. H₂O. Toliau nuosėdos plaunamos centrifuguojant (13 min, 5500 aps/min), kol pasiekiamas cetrifugato pH ≈ 6. Gautos rudos spalvos nuosėdos išdžiovinamos vakuume iki pastovios masės.

2.4. Anglinių nanostruktūrų vandeninių suspensijų paruošimo metodikos

2.4.1. Anglinių nanovamzdelių vandeninė suspensija

DANV dangos buvo formuojamos ant skirtingų pagrindų panaudojant 0,05 g/ml koncentracijos medžiagos vandenines suspensijas. Jos buvo pagamintos sumaišant po 0,25 g susintetintų, išvalytų ar funkcionalizuotų DANV ir 5 ml dist. H₂O. Mišinys laboratorinėje kratyklėje (60 aps/min) paliekamas parai. Praėjus nurodytam laikui, mišinys 30 min veikiamas ultragarsu (13 % ampl.). Formuojant dangas iš anglinių struktūrų, susintetintų panaudojant katalizatoriaus pirmtakus MeC₂O₄, į jų vandeninius tirpalus buvo pridedama po 1 lašą 1 % SDS tirpalo.

2.4.2. Grafito oksido bei grafito oksido ir Kongo raudonojo vandeninės suspensijos

GO ir GO-CR vandeninės suspensijos gamybai buvo pasveriami 0,15 g GO, įdedama į cheminę stiklinėlę ir užpilama 10 ml dist. H₂O. Brinkinama 1 parą laboratorinėje kratyklėje (160 aps/min). Praėjus nurodytam laikui, mišinys veikiamas ultragarsu 1 h (13 % ampl.). Gauta suspensija įpilama į 100 ml matavimo kolbutę ir skiedžiama iki žymės. Kolbutės turinys perpilamas į cheminę stiklinę ir veikiamas ultragarsu 1 h (15 % ampl.). Į 100 ml matavimo kolbutę įpilama 10 ml 2 kartus sonikuotos suspensijos, atitinkamas kiekis (0,0, 0,5, 1,0, 5,0 ar 10,0 ml) 0,001 mol/l koncentracijos CR vandeninio tirpalo ir atskiedžiama iki žymės. Kolbutės turinys perpilamas į cheminę stiklinę ir veikiamas ultragarsu 1 h (15 % ampl.). GO5-CR* pažymėtas mėginys, įpylus

CR nebuvo veikiamas ultragarsu. Suspensijos buvo panaudotos GO ir CR dažo molekulių sąveikai tirti bei 600 ir 1200 nm storio GO ir GO/CR nanokompozitinių dangų ant PC membraninio filtro gamyboje.

Pagal aukščiau aprašytą metodiką buvo pagamintos $1,5 \times 10^{-3}$ g/ml koncentracijos GO suspensijos su atitinkamu CR kiekiu. Jos buvo panaudotos 10 μm storio GO ir CO/CR nanokompozitinių plėvelių gamybai. Pagamintose suspensijose esančio GO ir CR koncentracijos pateiktos 2.1 lentelėje.

2.1 lentelė. Nanokompozitinių dangų ir plėvelių gamybai naudojamos suspensijos sudėtis

Žymėjimas	Suspensijos sudėtis			
	dangų gamybai (GO/CR/PC)		plėvelių gamybai (GO/CR)	
	GO c, g/ml	CR c, mol/l	GO c, g/ml	CR c, mol/l
GO1	$1,5 \times 10^{-4}$	0,0	$1,5 \times 10^{-3}$	0,0
GO2-CR	$1,5 \times 10^{-4}$	5×10^{-6}	$1,5 \times 10^{-3}$	5×10^{-5}
GO3-CR	$1,5 \times 10^{-4}$	1×10^{-5}	$1,5 \times 10^{-3}$	1×10^{-4}
GO4-CR	$1,5 \times 10^{-4}$	5×10^{-5}	$1,5 \times 10^{-3}$	5×10^{-4}
GO5-CR	$1,5 \times 10^{-4}$	1×10^{-4}	$1,5 \times 10^{-3}$	1×10^{-3}
GO5-CR*	$1,5 \times 10^{-4}$	1×10^{-4}	$1,5 \times 10^{-3}$	1×10^{-3}

2.5. Anglinių dangų gamybos metodai

2.5.1. Anglinių nanovamzdelių dangos

ANV plėvelių kokybei labai didelės įtakos turi pagrindas, ant kurio jos suformuojamos arba susintetinamos. Jis turi būti lygiu paviršiumi ir neturi įtakoti tyrimų rezultatų. Šiame darbe ANV dangos buvo gautos keliais būdais: suformuotos ant skirtingomis savybėmis pasižyminčio pagrindo paviršiaus ir nusodintos kCVD sintezės eigoje ant šlifuito kvarco ir MgO padėklų. ANV dangų suformavimui panaudojant vandenines ANV suspensijas, buvo pagaminti MgO/PVA ir EP pagrindai.

ANV dangos ant šlifuito kvarco padėklų. kCVD sintezėje panaudojant katalizatoriaus pirmtaką ferocena ir pentakarbonilgeležį, ANV dangos buvo nusodintos reakcijos eigoje ant šlifuito kvarco padėklų (žr. 2.3.1. sk.).

ANV dangos ant MgO pagrindo. kCVD sintezėje anglinės dangos buvo nusodintos ant MgO pagrindo. Jis buvo pagamintas sumaišant 2 g MgO miltelių ir 10 % LiF priedo, tarnaujančio kaip surišamoji medžiaga ir porėtumo didintojas [230]. Ant MgO substrato auginamiems ANV kai kuriais atvejais kaip priedas buvo panaudotas 10 % $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ tirpalas. Manoma, kad jis skatina plonų ANV susidarymą [231]. Gautas mišinys buvo supresuotas į tabletes panaudojant rankinį presą. Taip pagamintos tabletės buvo sudėtos į Al_2O_3 užpildytus tiglius ir kaitinimo krosnyje iškaitintos 1000 °C temperatūroje. Esant aukštai temperatūrai LiF ($T_{\text{lyd}} = 848$ °C) suskystėja ir išteka iš MgO tablečių, suformuodamas kanalus. Gautas tvirtas, porėtas, 1,5 cm skersmens ir 0,5 cm storio pagrindas buvo įsotintas katalizatoriais. Tuo tikslu ant suformuoto MgO pagrindo buvo užlašinama po 1 ml katalizatoriaus pirmtako tirpalų: $\text{MeC}_6\text{H}_4(\text{COO})_2$ (1 % vandeninių tirpalų) ar $\text{Me}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}_2)_2$ (1 % tirpalų toluene) ir išdžiovinama ore. ANV sintezei pagamintų 12 bandinių įsotinimo katalizatoriumi sąlygos pateiktos 2.2 lentelėje.

2.2 lentelė. MgO pagrindo išotrinimo katalizatoriais sąlygos

Bandinio Nr.	Katalizatoriaus pirmtakas	Tirpiklis	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ priedas
1	FeC ₆ H ₄ (COO) ₂	vanduo	nėra
2	CoC ₆ H ₄ (COO) ₂	vanduo	nėra
3	NiC ₆ H ₄ (COO) ₂	vanduo	nėra
4	Fe(CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CO ₂) ₂	toluenas	nėra
5	Co(CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CO ₂) ₂	toluenas	nėra
6	Ni(CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CO ₂) ₂	toluenas	nėra
7	FeC ₆ H ₄ (COO) ₂	vanduo	yra
8	CoC ₆ H ₄ (COO) ₂	vanduo	yra
9	NiC ₆ H ₄ (COO) ₂	vanduo	yra
10	Fe(CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CO ₂) ₂	toluenas	yra
11	Co(CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CO ₂) ₂	toluenas	yra
12	Ni(CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CO ₂) ₂	toluenas	yra

ANV dangos ant MgO/PVA pagrindo. 2 mm storio MgO/PVA pagrindas buvo pagamintas grūstuvėlėje sutrinant iki vientisos masės MgO ir 5 % PVA vandeninį tirpalą ir išliejant į iš PET plėvelės suformuotą formą. Formoje esanti masė buvo išdžiovinta ore ir pašalinus formą iškaitinta 1 h, 100 °C temperatūroje kaitinimo krosnyje. Pagamintas pagrindas buvo pasvertas prieš ir po mirkymo vandenyje (24 h) ir paskaičiuotas jo drėgnis (2.1) ir mirklumas (2.2):

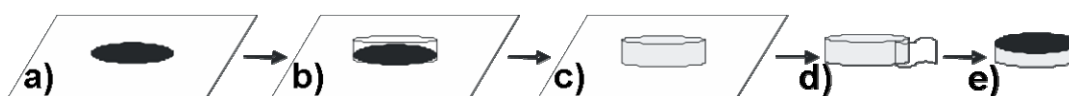
$$H = \frac{m_H - m_0}{m_0} \times 100 \% \quad (2.1)$$

$$W = \frac{m_0}{m_H} \times 100 \% \quad (2.2)$$

čia H - substrato drėgnis (%); W - mirklumas (%); m_H - masė substrato, sugėrusio drėgmę (g); m_0 - masė sauso substrato (g).

Ant suformuoto gerai drėgmę sugeriančio pagrindo buvo lašinama 100 μl 0,05 g/ml ANV vandeninės suspensijos ir išdžiovinama ore. Gautų ANV dangų skersmuo 1 cm, o storis ~30 μm. Šias dangas yra lengva perkelti ant kito, norimomis savybėmis pasižyminčio pagrindo.

ANV dangos ant EP pagrindo. Paruoštos 100 μ l 0,05 g/ml koncentracijos ANV suspensijos buvo užlašinama ant PET plėvelės ir išdžiovinama ore (2.3 a pav.). Ant susidariusios dangos dedamas iš PET plėvelės suformuotas 3 mm aukščio ir 1 cm skersmens žiedas (2.3 b pav.) ir į jį įlašinama EP, sumaišytos su kietikliu (2.3 c pav.). Sukietėjus masei, nuo EP ir anglinių struktūrų agregato pašalinama forma (2.3 d pav.). Ant EP pagrindo suformuota 1 cm skersmens ir \sim 10 μ m storio ANV danga pavaizduota 2.3 e pav.



2.3 pav. ANV dangos ant EP pagrindo formavimas

ANV dangos perkėlimas nuo MgO/PVA ant EP pagrindo. Anglinės dangos (medžiaga buvo susintetinta panaudojant katalizatoriaus pirmtakus MeC_2O_4), suformuotos ant MgO/PVA pagrindo, buvo perkeltos ant EP pagrindo. Tuo tikslu, ant MgO/PVA pagrindo esančios dangos buvo uždėtas varinis žiedas ir į jį išlieta EP, sumaišyta su kietikliu. EP masei sustingus gautas agregatas, sudarytas iš anglinių struktūrų dangos ir dviejų pagrindų, buvo pamerktas į 17,5 % HCl tirpalą. Šiame tirpale MgO pagrindas ištirpo, palikdamas anglinių struktūrų dangą perkeltą ant EP pagrindo.

2.5.2. Grafito oksido ir grafito oksido/Kongo raudonojo nanokompozitinės dangos

GO ir GO/CR nanokompozitinių dangų ir plėvelių formavimui iš vandeninių suspensijų buvo panaudotas originalus, laboratorijoje sukurtas, filtravimo į tirpalą metodas. Tai yra nesudėtingas metodas, leidžiantis lengvai kontroliuoti dangų skersmenį ir storį, pasirenkant suspensijos koncentraciją, tūrį bei membraninio filtro skersmenį. Pašalinus PC membraninį filtrą gaunamos GO ir GO/CR plėvelės.

600 ir 1200 nm storio GO ir GO/CR/PC nanokompozitinių dangų gamyba. PC membraninis filtras (0,4 μm poros, skersmuo 45 mm, plotas 12,56 cm²) „Moment“ klijais priklijuojamas prie kvarcinio cilindro (vidinis skersmuo 42 mm) ir po 24 h naudojamas filtruoti. Filtravimo įrenginys įmerkiamas į dist. H₂O, esantį stiklinėje, ir cilindras pripildomas 12,5 ar 25 ml (siekiant gauti atitinkamai 600 ar 1200 nm storio danga) paruoštos GO ar GO-CR suspensijos. Išlyginame skysčių, esančių stiklinėje ir cilindre, lygius. Po 1 h pradėdame nusiurbinti išoriniame inde esantį skystį. Kai suspensijos vidiniame cilindre lieka nedaug (apie 2–3 mm), jis perkeliamas ant sudrėkinto ir išlyginto filtravimo popieriaus. Dangai išdžiūvus, PC membraninis filtras nupjaunamas nuo kvarcinio cilindro.

10 μm storio GO ir GO/CR nanokompozitinių plėvelių gamyba. Filtravimo įrenginys pagaminamas kaip aprašyta aukščiau. Cilindras pripildomas 20 ml paruoštos GO ar GO-CR suspensijos. Įrenginys patalpinamas į iki 60 °C įkaitintą džiovavimo krosnį. Kai skysčio vidiniame cilindre lieka apie 2–3 mm, jis perkeliamas ant sudrėkinto ir išlyginto filtravimo popieriaus. Išdžiovinta ore GO ir GO/CR nanokompozitinė danga atšoka nuo PC membraninio filtro. Pašalinus PC membraninį filtrą gaunama plėvelė. Ji panaudojama tolimesniems tyrimams. Nanokompozitinėse dangose ir plėvelėse esančio CR kiekis (masės %) pateiktas 2.3 lentelėje.

2.3 lentelė. CR kiekis (masės %), esantis nanokompozitinėse dangose ir plėvelėse

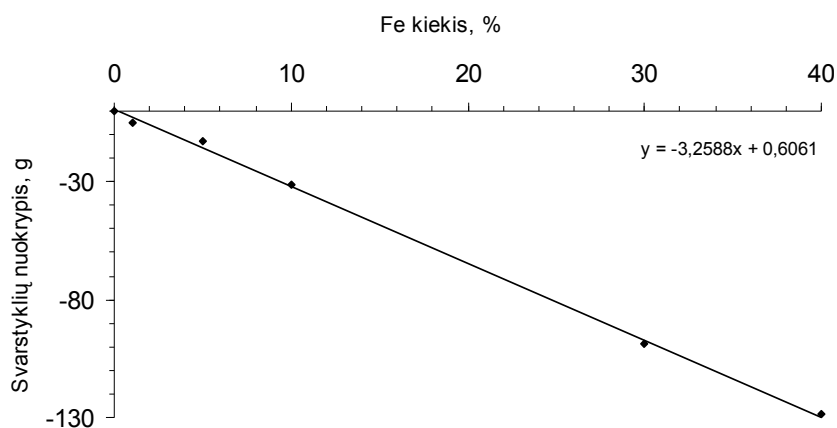
Žymėjimas		CR w, %
dangos	plėvelės	
GO1/PC	GO1	0,00
GO2/CR/PC	GO2/CR	2,27
GO3/CR/PC	GO3/CR	4,44
GO4/CR/PC	GO4/CR	18,87
GO5/CR/PC	GO5/CR	31,75
GO5/CR*/PC	GO5/CR*	31,75

2.6. Anglinių nanovamzdelių, grafito oksido ir pagamintų dangų tyrimų metodai

Skleidžiamoji elektroninė mikroskopija. Dangų ir plėvelių morfologija buvo ištirta skleidžiamosios elektroninės mikroskopijos (SEM) metodu, EVO 50 XVP (Carl Zeiss SMT AG) mikroskopu.

Roentgen'o spindulių energijos dispersijos spektrometrinė analizė. Mėginių elementinė sudėtis buvo nustatyta atlikus Roentgen'o spindulių energijos dispersijos spektrometrinę (EDS) analizę bangų dispersijos Roentgen'o spindulių spektrometru (Oxford instruments).

Matavimai magnetinėmis svarstyklėmis. Elementinės geležies masės dalis (%) susintetintuose ir išvalytuose ANV buvo nustatyta mėginius sveriant magnetinėmis svarstyklėmis (svarstyklės sumontuotos su 2 neodimio magnetais). Kalibracinei tiesei sudaryti, agatinėje grūstuvėlėje buvo sutrinti karbonilinės geležies ir grafito mišiniai ($m = 0,3$ g), turintys sudėtyje nuo 0 iki 40 % Fe ir užrašyti svarstyklių parodymai kiekvieną mišinį veikiant magnetu (2.4 pav.). Pagal kalibracinės tiesės rezultatus buvo apskaičiuota elementinės geležies masės dalis (%) tiriamuosiuose mėginiuose.



2.4 pav. Magnetinėmis svarstyklėmis atliktų matavimų kalibracinė tiesė

Gravimetrinė analizė. Fe katalizatoriaus kiekio pasiskirstymas susintetintuose ir išvalytuose ANV mėginiuose buvo nustatytas gravimetrinės analizės (GA) metodu. Tuo tikslu, į iki pastovios masės iškaitintus tigliukus

įdėta analizuojama medžiaga buvo sudeginta elektros krosnyje 700 °C temperatūroje 1 h. Kaitinimo ciklas kartotas iki pastovaus tigliukų svorio. Pasvėrus tigliukus su susidariusiu Fe₂O₃, buvo apskaičiuota Fe masės dalis (%) mėginyje.

Raman'o sklaidos spektroskopija. Anglinių nanodarinių mėginiai buvo ištirti Raman'o sklaidos spektroskopijos metodu. ANV mėginių analizė buvo atlikta Raman'o spektrometru LabRAM HR800 (Horiba Jobin Yvon) sumontuotu su He-Ne lazeriu ($\lambda = 633$ nm). GO, GO/CR nanokompozitinių plėvelių ir CR dažo miltelių pavidalo mėginių analizė buvo atlikta panaudojant FT-Raman'o spektrometrą Spectrum GX (PerkinElmer Inc.) ($\lambda = 1064$ nm).

FT-IR spektroskopija. FT-IR spektroskopinei analizei mėginiai buvo sutrinti su KBr ir supresuoti į tabletes. Tyrimai buvo atlikti (Perkin-Elmer) FTIR Spectrum BX II spektrometru.

UV-Vis spektroskopija. UV-Vis spektroskopinei analizei buvo pagaminti GO ir GO-CR vandeniniai mišiniai pagal 2.4.2. sk. aprašytą metodiką ir CR vandeniniai tirpalai rūgštinėje (pH = 1,23) bei šarminėje (pH = 13,17) terpėje. Atskiedus mėginius tūrių santykiu 1:5, UV-Vis absorbcijos spektrai buvo užrašyti spektrofotometru UV/Vis Perkin Elmer Lambda 25, 200–900 nm bangos ilgių diapazone. Naudojamos kiuvetės storis 1 cm.

Roentgen'o spindulių difrakcinė analizė. Mėginiai buvo ištirti Roentgen'o spindulių difrakcinės analizės (XRD) metodu, panaudojant Roentgen'o spindulių difraktometrą D8 Advance (Bruker AXS) sumontuotą su Göbel'io "veidrodžiu" (Cu K_α spinduliuotė).

Boehm'o titravimo metodas. Boehm'o titravimo metodas buvo pritaikytas ANV paviršiaus deguoninėms grupėms nustatyti ir įvertinti kieto paviršiaus rūgštinių/bazinių charakterį. Skirtingais būdais išvalytų ANV suspensijos buvo pagamintos sumaišius 0,125 g medžiagos su 25 ml 0,05 mol/l koncentracijos NaOH, Na₂CO₃ ir NaHCO₃ tirpalais. Laboratorine kratykle kolbutės su turiniu buvo purtomos 24 h 160 aps/min greičiu. Vėliau suspensijos buvo nufiltruotos ir 4 ml filtrato buvo titruojami su 0,05 mol/l koncentracijos HCl tirpalo. Funkcinių grupių koncentracija buvo apskaičiuota

iš paviršinių grupių selektyvios neutralizacijos bazėmis: NaHCO_3 neutralizuoja karboksi- grupes; Na_2CO_3 neutralizuoja karboksi- ir laktono grupes; NaOH neutralizuoja karboksi-, laktono ir hidroksi- grupes [232–234].

Prisijungusio chloro padėties nustatymas Eschkos metodu. Pirmą kartą išvalytų ANV paviršiuje prisijungusio Cl padėčiai ir kiekiui nustatyti buvo pritaikytas Eschkos metodas [235]. Pirmiausia, susintetinti ir išvalyti ANV buvo paveikti KOH: viena dalis medžiagos buvo paveikta sočiuoju KOH tirpalu (mišinys buvo purtomas 2 h); kita dalis – lydoma su KOH (20 min, N_2 dujų sraute (greitis 40 ml/min), 400 °C temperatūroje) [66, 236]. Taip paveikti ANV buvo išplauti filtruojant ir išdžiovinti (3 h) pirmiausia žemos temperatūros elektros krosnyje 40 °C temperatūroje, paskui eksikatoriuje (užpildytas CaO). Tada, prisijungusio Cl padėčiai nustatyti, buvo imama po 0,2 g nepaveiktų ir paveiktų KOH tirpalu bei KOH lydalų ANV ir sumaišoma su 1 g Eschkos mišinio (60 m. d. MgO su 40 m. d. Na_2CO_3). Mišiniu užpildytas tigluukas įdedamas į elektros krosnį. Sudeginti reikalinga 700 °C temperatūra pakeliama per 6 h ir palaikoma dar 2 h. Sudegus medžiagai, susidarę chloridai su dist. H_2O nuplaunami į 250 ml talpos matavimo kolbą. Tirpalas parūgštinamas 2 ml konc. HNO_3 ir praskiedžiamas dist. H_2O iki žymės. Pipete 25 ml tirpalo supilama į 100 ml talpos Erlenmejerio kolbutę ir titruojama 0,01 mol/l AgNO_3 tirpalu, pridėjus 1 ml 5 % K_2CrO_4 tirpalo (indikatorius). Baigiama titruoti, kai tirpalas nusidažo ruda spalva. Cl kiekis (%) apskaičiuojamas naudojant (2.3) lygtį [235]:

$$X_{Cl} = \frac{V \cdot c \cdot 35,45 \cdot 10 \cdot 100}{g \cdot 1000} \quad (2.3)$$

čia V - titravimui sunaudoto AgNO_3 tirpalo tūris (ml), c - AgNO_3 tirpalo koncentracija (mol/l), 35,45 - Cl santykinė molekulinė masė, g - bandinio masė (g).

pH-potenciometrinis titravimas Hendersono-Hasselbalcho metodu [237, 238]. Dėka daugybės heteroatomų GO vandeniniame tirpale elgiasi kaip

daugiafunkcinė silpna rūgštis ir jos jonizacijos konstanta (pK_a) galėtų apibūdinti paviršiuje esančias funkcinės grupes [237]. Todėl GO ir GO-CR vandeninių mišinių (pagamintų pagal 2.4.2. sk. aprašytą metodiką) tyrimui pirmą kartą buvo pritaikytas pH-potenciometrinio titravimo metodas. Tuo tikslu GO ar GO-CR vandeniniu mišiniu užpildomi 30 ml talpos buteliukai. Į 23 buteliukus supilama nuo 15,0 iki 20,0 ml paruošto mišinio ir 0,041 mol/l NaOH taip, kad bendras kiekvieno buteliuko tūris sudarytų 20 ml. Mėginiai prapučiami Ar dujomis 10 min, užsukami nepralaidžiais kamščiais ir purtomi parą. Po paros, nusistovėjus jonizacijos pusiausvyrai, užrašomi pH-metro rodmenys. Kiekvienam mėginiui brėžiama polirūgšties potenciometrinio titravimo kreivė, iš kurios nustatomas visiško neutralizavimo (ekvivalentinis) taškas. Nustačius ekvivalentinį tašką, apskaičiuojamas polielektrolito jonizacijos laipsnis (α) kiekvienam potenciometrinės kreivės taškui. Susitarta, kad visiško neutralizavimo taške polirūgšties $\alpha = 1$, o pradiniam tirpale $\alpha = 0$. Be to, daroma prielaida, kad α yra tiesiog proporcingas titravimui sunaudoto šarmo kiekiui. Sistemos, susidedančios iš skystis-kietas kūnas, tarpfazinės ribos neutralizacijai apibūdinti naudojama modifikuota Hendersono-Hasselbalcho pasiūlyta lygtis [237, 239]:

$$pH = pK_a + n \lg \left(\frac{\alpha}{1 - \alpha} \right) \quad (2.4)$$

čia pK_a - polirūgšties jonizacijos konstanta, n - koeficientas, priklausantis nuo polirūgšties struktūros [237], α - jonizacijos laipsnis.

Iš gautų duomenų brėžiama priklausomybė Hendersono-Hasselbalcho lygties koordinatėse, t. y. tirpalo pH priklausomybė nuo $\lg[\alpha/(1-\alpha)]$ ir iš čia nustatoma pK_a ir n . Čia n gali būti laikomas kaip jonų prieinamumo prie protonų mainų vietų (funkcinių grupių) indeksas protonų mainų reakcijose [240]:



Kai $n > 1$ yra apsunkintas OH^- jonų priėjimas prie rūgštinių sričių. Didesnės n vertės dažniausiai siejamos su labiau išreikšta elektrostatine stūma tarp kaimyninių funkcinių grupių [241].

Pasinaudodami (2.5) lygtimi, kiekvienam potenciometrinės kreivės taškui apskaičiuojama pK_α vertė ir nubrėžiama grafinė pK_α priklausomybė nuo α [235].

$$pH = pK_\alpha + \lg\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right) \quad (2.5)$$

Čia pK_α - savitoji jonizacijos konstanta apskaičiuota kiekvienai pH vertei, α - jonizacijos laipsnis.

Dangų paviršiaus kontaktinio kampo matavimai ir savybių įvertinimas rūgščių/bazių (van Oss) metodu (plačiau aprašyta [243]). Suformuotų dangų paviršiaus savybės buvo įvertintos pritaikius rūgščių/bazių (van Oss) metodą [244–246]. Ant kiekvienos lygaus paviršiaus anglinių struktūrų dangos švirkštu buvo lašinami skirtingo poliškumo tirpikliai (vanduo, glicerolis, 1-bromonaftalenas) ir goniometru buvo išmatuojamas θ , kurį sudaro liestinė išvesta per trijų fazių (kieta-skysta-dujinė) susikirtimo tašką su kietu paviršiumi. Matavimai buvo kartojami 2–3 kartus.

2.4 lentelė. Tirpiklių bendrosios paviršiaus energijos, laisvosios energijos komponentų ir subkomponentų reikšmės (mJ/m^2)

Tirpiklis	γ_L	γ_L^{LW}	γ_L^{AB}	γ_L^+	γ_L^-	Poliškumas
Vanduo	72,8	21,8	51	25,5	25,5	Polinis
Glicerolis	64	34	30	3,92	57,4	Polinis
1-bromonaftalenas	44,4	44,4	0	0	0	Nepolinis

Remiantis gautomis θ ir žinant CAM naudojamų tirpiklių paviršiaus γ_L , laisvosios energijos komponentų γ_L^{LW} ir γ_L^{AB} bei γ_L^{AB} komponento subkomponentų γ_L^- ir γ_L^+ reikšmes (2.4 lentelė), apskaičiuojamos kiekvienos anglinės dangos paviršiaus γ_S , laisvosios energijos komponentų γ_S^{LW} ir γ_S^{AB} bei γ_S^{AB} komponento subkomponentų γ_S^- ir γ_S^+ reikšmės (žr. sk. „žymėjimai ir

sutrumpinimai“). Dangų paviršiaus laisvosios energijos komponentų ir subkomponentų reikšmės apskaičiuojamos sprendžiant trijų lygčių sistemą (2.6), sudarytą iš modifikuotos Young-Diupre lygties, kuri yra žinoma kaip van Oss-Chaudhury-Good (vOCG) kieto paviršiaus laisvosios energijos komponentų termodinaminis nustatymo būdas:

$$\left\{ \begin{array}{l} \gamma_{LA}(1 + \cos \theta_A) = 2\left(\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_{LA}^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_{LA}^-} + \sqrt{\gamma_S^- \gamma_{LA}^+}\right) \\ \gamma_{LB}(1 + \cos \theta_B) = 2\left(\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_{LB}^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_{LB}^-} + \sqrt{\gamma_S^- \gamma_{LB}^+}\right) \\ \gamma_{LC}(1 + \cos \theta_C) = 2\left(\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_{LC}^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_{LC}^-} + \sqrt{\gamma_S^- \gamma_{LC}^+}\right) \end{array} \right. \quad (2.6)$$

čia kontaktinio kampo ir tirpiklio paviršiaus energijos komponentų bei subkomponentų reikšmės pažymėtos indeksais A , B ir C , kurie atitinka vandenį, glicerolį ir 1-bromonaftaleną.

Dangų paviršiaus γ_S apskaičiuojama remiantis vOCG teorija, pagal kurią kietos būsenos medžiagos paviršiaus bendroji energija gali būti išreikšta kaip γ_S^{LW} ir γ_S^{AB} komponentų suma:

$$\gamma_S = \gamma_S^{LW} + \gamma_S^{AB} \quad (2.7)$$

čia γ_S^{AB} komponentas išreiškiamas kaip γ_S^- ir γ_S^+ sąveikos rezultatas:

$$\gamma_S^{AB} = 2\sqrt{\gamma_S^+ \gamma_S^-} \quad (2.8)$$

Remiantis gautais rezultatais charakterizuojame dangų paviršių.

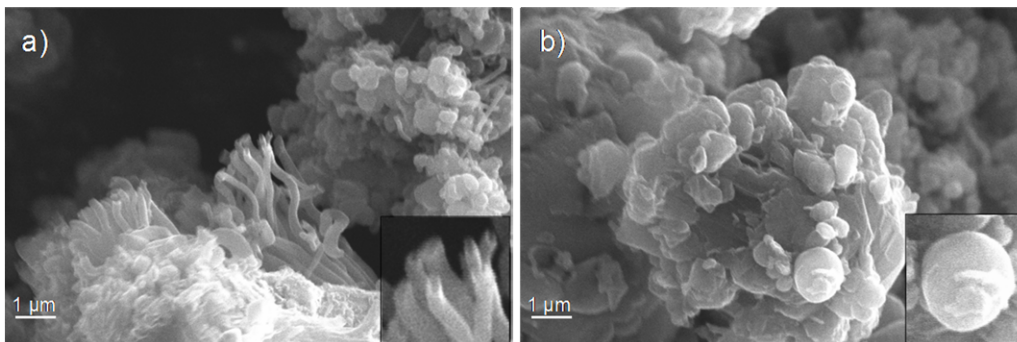
3. Rezultatai ir jų aptarimas

3.1. Anglinių nanovamzdelių ir grafito oksido tyrimas

3.1.1. Anglinių nanovamzdelių tyrimas

3.1.1.1. Susintetintų anglinių nanovamzdelių tyrimas

Atliekant sintezę kCVD metodu, skirtingomis sąlygomis nusodinto produkto morfologija buvo įvertinta nagrinėjant SEM nuotraukas. Yra žinoma, kad ANV susidarymui ir jų skersmens pasiskirstymui CVD sintezės metu didžiausią įtaką daro katalizatoriaus dalelių dydis, kuris savo ruožtu priklauso nuo katalizatoriaus paruošimo ir įvedimo į reakcijos zoną. Kuo mažesnės katalizatoriaus dalelės panaudojamos ar pasigamina sintezės metu, tuo mažesnio skersmens ANV susiformuoja [64]. Siekiant nuodugniau iširti susintetintą produktą, buvo pritaikyti EDS ir GA tyrimų metodai bei matavimai magnetinėmis svarstyklėmis.

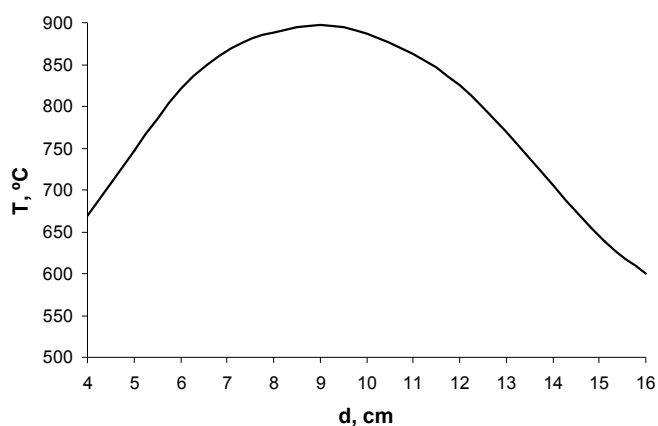


3.1. pav. Produkto, nusodinto ant karbonilinės geležies, SEM nuotraukos: a) atvirais galais DANV; b) priemaišos – grafito plokštelių sankaupos ir sferiniai dariniai

ANV sintezė ant karbonilinės geležies. Paprasčiausia ir nereikalaujanti papildomo katalizatoriaus paruošimo yra sintezė ant karbonilinės geležies (žr. 2.3.1. sk.). Ant karbonilinės geležies nusodintą miltelių pavidalo produktą ($m = 3,0$ g) sudaro: virš $4 \mu\text{m}$ ilgio ir $160\text{--}190$ nm skersmens, atvirais galais DANV (3.1 a pav.); anglinės priemaišos (iki kelių μm skersmens grafito plokštelių sankaupos ir pavienės iki $1 \mu\text{m}$ skersmens sferinės dalelės (3.1 b pav.)); bei

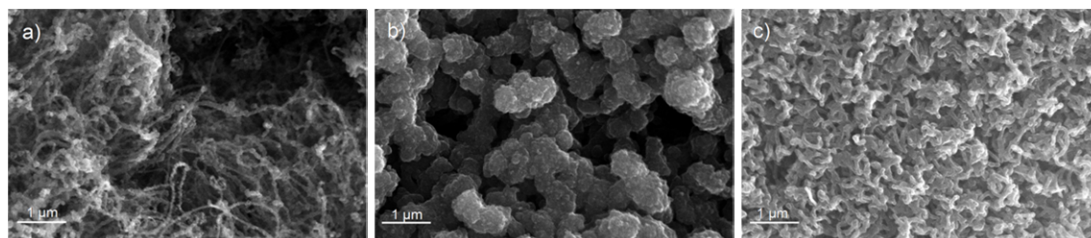
neanglinės priemaišos – Fe katalizatoriaus dalelės (nustatyta XRD, EDS, GA metodais ir sveriant magnetinėmis svarstyklėmis: plačiau aprašyta 3.1.1.2. sk.). EDS metodu buvo nustatyta kCVD sintezėje ant karbonilinės geležies nusėdusio produkto elementinė sudėtis. Pastebėta, kad produkto didžiąją dalį sudaro C (53,41 %) ir Fe (42,00 %), o O sudaro 4,59 %. XRD analizės duomenimis buvo nustatyta, kad Fe priemaišos aptinkamos Fe_3C , $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ir kubinės Fe pavidalu. Manoma, kad EDS metodu nustatytas O įeina į hidroksifunkcinių grupių (nustatyta Boehm'o titravimo metodu) ir priemaišų sudėty, randamų $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ pavidalu (plačiau XRD analizė aprašyta 3.1.1.2. sk.).

ANV sintezė panaudojant katalizatoriaus pirtaką ferocena. Sudėtingiausias paruošimas ir įvedimas į reakcijos zoną yra katalizatoriaus pirtako feroceno (žr. 2.3.1. sk.). Jo panaudojimas sintezėje yra optimalus būdas nusodinti aukšto kristališkumo, mažai struktūrinių defektų ir anglinių priemaišų turinčius (buvo nustatyta Raman'o sklaidos spektroskopijos ir XRD metodais bei plačiau aprašyta 3.1.1.2. sk.) iki 100 nm skersmens DANV. Priklausomai nuo temperatūros pasiskirstymo reaktoriuje (buvo išmatuotas sintezės metu ir pateiktas 3.2 pav.), pirolizės būdu pasigamina skirtingo dydžio nanodispersinės Fe dalelės, ant kurių užauga įvairaus skersmens DANV [185, 212–216]. Nuo kvarcinio vamzdžio vidinių sienelių surinkto produkto morfologija buvo įvertinta tiriant SEM nuotraukas.



3.2 pav. Temperatūros pasiskirstymas reakcijos zonoje, priklausantis nuo atstumo nuo dujų įleidimo vamzdelio (d)

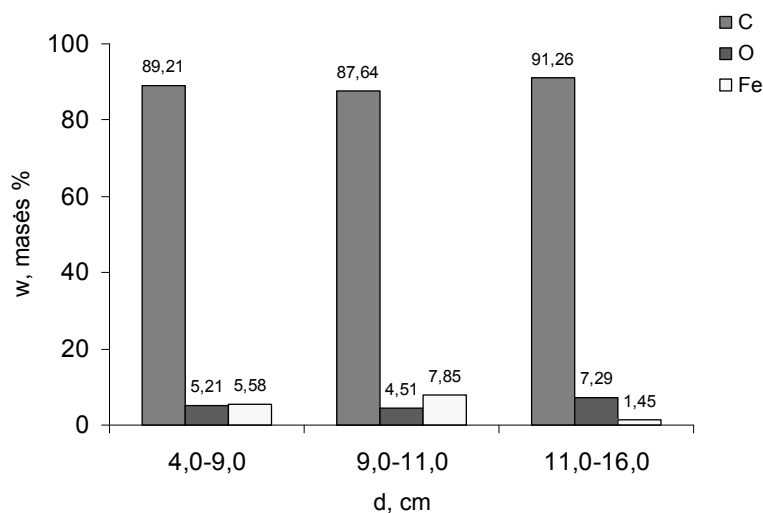
Produkto, surinkto nuo kvarcinio vamzdžio vidinių sienelių, masė yra 0,6 g. Reakcijos zonoje esant $d = 4,0\text{--}9,0$ cm ir $T = 650\text{--}850$ °C (3.2 pav.), ant kvarcinio vamzdžio vidinių sienelių nusėdo juoda, matinė plėvelė, kurią sudaro tarpusavyje susipynę 30–70 nm skersmens DANV (3.3 a pav.). Reakcijos zonos centre ($d = 9,0\text{--}11,0$ cm ir $T \approx 900$ °C), nusėdusią kietą, porėtą plėvelę sudaro iki 0,5 μm skersmens anglinės korališkosios struktūros, sudarytos iš vienas ant kito sukrautų grafeno lakštų (3.3 b pav.). 70 nm skersmens susipynusių DANV juoda matinė plėvelė nusėdo 650–850 °C temperatūroje ir buvo paimta iš reakcijos zonos $d = 11,0\text{--}16,0$ cm (3.2 ir 3.3 c pav.).



3.3 pav. Produkto, nusodinto panaudojus Fe katalizatoriaus pirmtaką ferocena, SEM nuotraukos. Pavyzdžiai buvo surinkti nuo kvarcinio vamzdžio vidinių sienelių, atstumais: a) $d = 4,0\text{--}9,0$ cm; b) $d = 9,0\text{--}11,0$ cm; c) $d = 11,0\text{--}16,0$ cm.

Fe katalizatoriaus pirmtaku panaudojus ferocena, ant kvarcinio vamzdžio vidinių sienelių nusėdusio produkto elementinė sudėtis pateikta 3.4 pav. EDS analizės metodu buvo nustatyta, kad ant kvarcinio vamzdžio vidinių sienelių reaktoriaus karštosios zonos centre ($T = 900$ °C, $d = 9,0\text{--}11,0$ cm) nusėdusias korališkąsias struktūras sudaro apie 88 % C. Iki 70 nm skersmens DANV, nusodintus atstumu $d = 4,0\text{--}9,0$ ir $11,0\text{--}16,0$ cm ($T = 650\text{--}850$ °C), sudaro atitinkamai 89 ir 91 masės % C. Mėginio sudėtyje esantis O sudaro nuo ~4 iki 7 %. EDS metodu registruojamas O, gali įeiti į DANV adsorbuoto CO_2 ar H_2O sudėtį (nustatyta FT-IR spektroskopijos metodu ir plačiau aprašyta 3.1.1.2. sk.). Daugiausiai Fe yra mėginyje, kurį sudaro anglinės korališkosios struktūros (~8 %), o mažiausiai (1,4 %) mėginyje, kurį sudaro ~70 nm skersmens DANV ($d = 4,0\text{--}9,0$ cm) (3.4 pav.). XRD analizės metodu buvo nustatyta, kad katalizatoriaus priemaišos mėginyje yra Fe_3C , Fe_4C ir elementinės Fe pavidale.

Raman'o sklaidos spektroskopijos metodu buvo nustatyta, kad dalis priemaišų yra ir Fe_2O_3 pavidale (plačiau aprašyta 3.1.1.2. sk.).



3.4 pav. kCVD metodu, panaudojant katalizatoriaus pirmtaką ferocena, susintetinto produkto elementinė sudėtis priklausanti nuo padėties reaktoriuje (produktas buvo surinktas nuo kvarcinio vamzdžio vidinio paviršiaus)

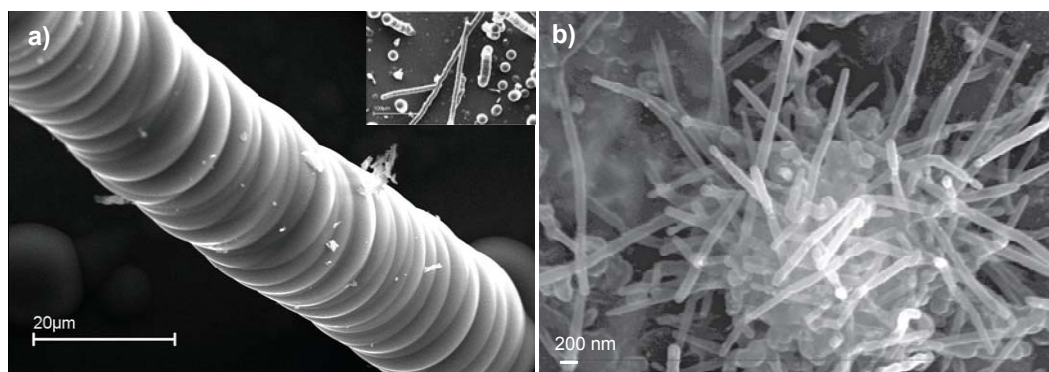
ANV sintezė, panaudojant katalizatoriaus pirmtakus Fe, Co ir Ni oksalatus. kCVD metodu, panaudojant katalizatoriaus pirmtakus MeC_2O_4 , susintetintos anglinės struktūros buvo surinktos iš keraminio laivelio ir nuo kvarcinio vamzdžio paviršiaus (sintezė aprašyta 2.3.1. sk.). Ištyrus susintetintą produktą buvo nustatyta, kad sintezėje panaudojant FeC_2O_4 , anglinės struktūros nesusiformuoja. Ant Co ir Ni katalizatoriaus, kCVD metodu buvo susintetinta juoda, miltelių pavidalo medžiaga. Sintezės sąlygos ir produkto išeiga (pagal katalizatorių) pateiktos 3.1 lentelėje. Nagrinėdami lentelę matome, kad didžiausia produkto išeiga gauta sintezėje panaudojant katalizatoriaus pirmtaką CoC_2O_4 . Mažiausia išeiga gautas produktas – sintezėje panaudojant NiC_2O_4 (sintezės temperatūra $760\text{ }^\circ\text{C}$). Be to, pastebime, kad ant Ni susintetinto produkto išeiga didėja, kylant sintezės temperatūrai.

3.5 pav. pateiktos anglinių struktūrų, susintetintų ant Co ir Ni katalizatorius, SEM nuotraukos. Nagrinėdami nuotraukas matome, kad sintezėje panaudojant Co katalizatorių, $800\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje susiformuoja pavienės, įvairaus ilgio, apie $20\text{ }\mu\text{m}$ skersmens vamzdelinės struktūros (3.5 a

pav.). Ant Ni katalizatoriaus (780 °C temperatūroje) užauga iki 100 nm skersmens, įvairaus ilgio DANV (3.5 b pav.). Panašios morfologijos produktas buvo susintetintas ant Ni 760 ir 800 °C temperatūroje.

3.1 lentelė. Anglinių struktūrų sintezės sąlygos ir gauto produkto išeiga

Sintezės Nr.	Katalizatoriaus pirmtakas	V_{CH_4} , ml/min	T, °C	t, h	η , %
1	FeC ₂ O ₄	60	800	4	Nenustatyta
2	FeC ₂ O ₄	60	850	4	Nenustatyta
3	CoC ₂ O ₄	60	800	4	71,83
4	NiC ₂ O ₄	60	760	4	45,07
5	NiC ₂ O ₄	60	780	4	48,33
6	NiC ₂ O ₄	60	800	4	57,30



3.5 pav. Mėginių SEM nuotraukos. Sintežėje buvo panaudoti katalizatoriaus pirmtakai: a) CoC₂O₄; b) NiC₂O₄.

Apibendrinami ANV sintezės rezultatus galime teigti, kad DANV susidarymą labiausiai veikia pasirinktas katalizatoriaus pirmtakas, jo įvedimas į reakcijos zoną (dalelių dydis) ir sintezės temperatūra. Sintežėje panaudojant smulkiadispersinę karbonilinę geležį (dalelių dydis 4,5–5,2 μm), 900 °C temperatūroje užauga >100 nm skersmens angliniai vamzdeliai, turintys daug anglinių ir katalizatoriaus priemaišų (nustatyta SEM, EDS, GA, sveriant magnetinėmis svarstyklėmis bei XRD metodais). Katalizatoriaus pirmtakų (feroceno ir NiC₂O₄) pirolizės metu pasigamina nano-dispersinės Me dalelės, veikiančios kaip aktyvūs nukleacijos centrai ANV augimui. Optimalios sąlygos susintetinti iki 100 nm skersmens, mažai defektų, anglinių bei katalizatoriaus priemaišų turinčius DANV yra: katalizatoriaus pirmtako feroceno

panaudojimas (0,269 mol/l koncentracijos feroceno tirpalas *o*-ksilene) ir 650–850 °C sintezės temperatūra (d = 4,0–9,0 ir 11,0–16,0 cm) (buvo nustatyta SEM, EDS, GA, sveriant magnetinėmis svarstyklėmis, XRD ir Raman'o sklaidos spektroskopijos metodais). Sintezėje panaudojant katalizatoriaus pirmtakus MeC₂O₄, iki 100 nm skersmens DANV susiformuoja tik ant Ni, 760–800 °C temperatūroje (buvo nustatyta SEM metodu).

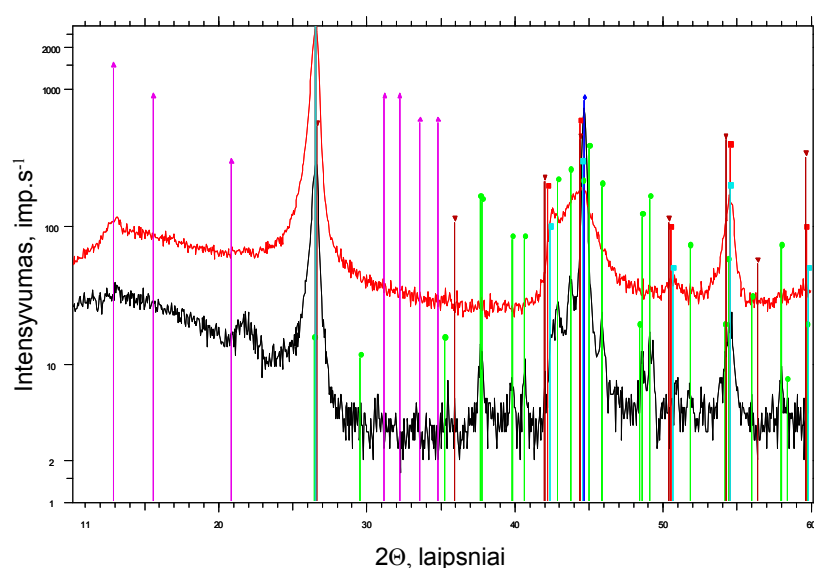
3.1.1.2. Išvalytų anglinių nanovamzdelių tyrimas

Siekiant panaudoti susintetintus DANV dangų gamyboje ir tolimesniuose pritaikymuose, svarbu juos išvalyti nuo didelio Fe katalizatoriaus priemaišų kiekio. DANV buvo valomi panaudojant oksidaciją dujų fazėje (CCl₄ garais) ir oksidaciją skystoje fazėje (konc. H₂SO₄:HNO₃ rūgščių mišiniu) [54, 75]. Medžiagos valymo efektyvumas buvo ištirtas sveriant magnetinėmis svarstyklėmis, GA, EDS, FT-IR spektroskopijos, XRD, Raman'o sklaidos spektroskopijos ir titrimetrisiais metodais (Boehm'o titravimas ir prisijungusio Cl padėties nustatymas Eschkos metodu).

ANV susintetinti ant karbonilinės geležies. Tiriant ant karbonilinės geležies kCVD metodu susintetintą produktą buvo nustatyta, kad Fe priemaišų kiekis siekia 38,00 %, GA duomenimis. Matavimai magnetinėmis svarstyklėmis sutampa su GA ir parodo mėginyje esant 39,00 % elementinės Fe. EDS elementinė analizė parodė mėginyje esant 42,00 % Fe. Išvalius medžiagą CCl₄ garais, apskaičiuota masės netektis yra apie 30 % (išvalomos Fe priemaišos). Nustatytas Fe katalizatoriaus priemaišų sumažėjimas iki 1,20 % GA duomenimis ir iki 0,85 % sveriant magnetinėmis svarstyklėmis. EDS metodu nustatyta, kad Fe sumažėja iki 1,48 %. Be to, tiriant išvalytą medžiagą EDS metodu, buvo aptikta 4,19 % Cl. Išvalytame produkte C dalis padidėja nuo ~53 iki 92 % (žr. 3.2 lentelę).

kCVD sintezėje panaudojant katalizatoriaus pirmtaką karbonilinę geležį, susintetintas ir nuo Fe katalizatoriaus priemaišų CCl₄ garais išvalytas produktas buvo ištirtas XRD metodu. Difraktogramos pateiktos 3.6 pav. Tiek susintetintos (pažymėta juoda spalva), tiek išvalytos (pažymėta raudona

spalva) medžiagos difraktogramose ties $2\Theta \approx 26,5^\circ$ yra intensyviausia heksagoninę grafitinę fazę (002) atitinkanti smailė. Gardelės parametrai ($a = 2,461 \text{ \AA}$ ir $c = 6,724 \text{ \AA}$) šiek tiek skiriasi nuo pateikiamų duomenų bazėje grafito fazės parametrų ($a = 2,470 \text{ \AA}$ ir $c = 6,724 \text{ \AA}$). Manoma, kad šis skirtumas galėjo atsirasti dėl grafeno paviršiaus išgaubtumo, susidarant įvairioms struktūroms, tokioms kaip vamzdeliai, sferiniai dariniai ir pan. (nustatyta iš SEM nuotraukų). Apskaičiuotas tarplokštuminis atstumas yra $d_{002} = 3,362 \text{ \AA}$ ir sutampa su difrakcinių duomenų bazėje pateiktu heksagoninio grafito tarplokštuminiu atstumu (PDF 41-1487). Palyginus susintetinto ir išvalyto produkto kristalografines plokštumas (002) atitinkančias smailes galima teigti, kad paveikus medžiagą CCl_4 garais, jos struktūra beveik nepakinta ($a = 2,470 \text{ \AA}$ ir $c = 6,724 \text{ \AA}$). Ties $2\Theta \approx 42,0, 44,5, 50,5$ ir $53,5^\circ$ stebimos mažo intensyvumo smailės atitinka grafito kristalografines plokštumas (100), (101), (102) ir (004), atitinkamai.



3.6 pav. kCVD metodu ant karbonilinės geležies susintetinto (juoda spalva) ir išvalyto (raudona spalva) produkto difraktogramos

Kaip matyti iš 3.6 pav. pateiktų difraktogramų, susintetintas produktas turi didelį katalizatoriaus priemaišų kiekį Fe_3C (smailės pažymėtos ruda ir žalia spalvomis, PDF 35-772 ir 3-411), $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (pažymėta violetine spalva, PDF 30-647) ir kubinės Fe (intensyvi smailė ties $2\Theta \approx 44,7^\circ$, PDF 6-696) pavidalu.

Nuo katalizatoriaus priemaišų išvalytos medžiagos difraktogramoje (raudona linija) Fe_3C , $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ir kubinei Fe būdingos smailės išnyksta.

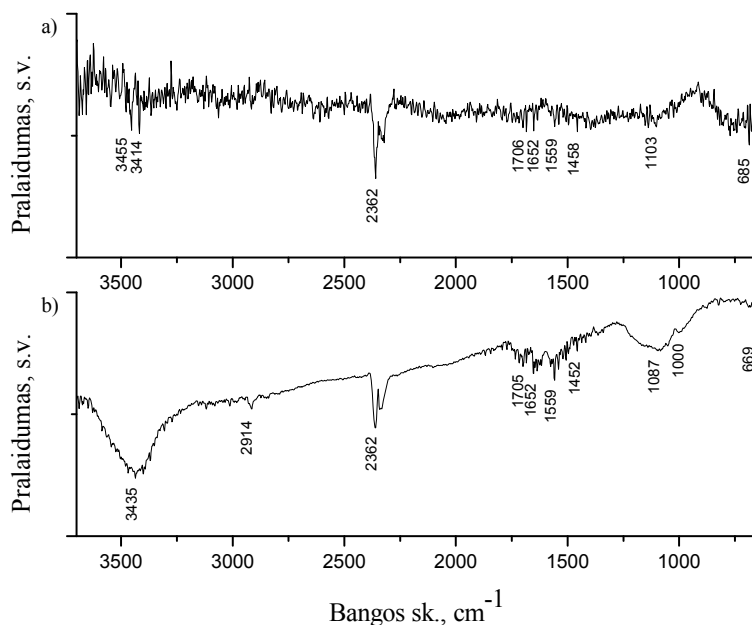
Ant karbonilinės geležies susintetintas produktas buvo paveiktas konc. $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$ (tūrių santykis 3:1) rūgščių mišiniu. Nustatyta medžiagos masės netektis siekia ~44 %. Paveikus oksiduojančiomis rūgštimis CCl_4 garais išvalytą medžiagą – masės netektis ~9 %. Medžiagos masės netektis rūgščių poveikyje siejama su Fe pašalinimu ir chemiškai aktyvesnių anglinių priemaišų oksidacija iki CO_2 . GA matavimais ir sveriant magnetinėmis svarstyklėmis buvo nustatyta, kad funkcionalizuojant (veikiant rūgščių mišiniu) susintetintą nevalytą produktą, Fe priemaišų sumažėja: iki 1,67 %, GA matavimų duomenimis, ir 1,52 %, sveriant magnetinėmis svarstyklėmis. Atliekant EDS analizę nustatyta, kad mėginyje Fe sumažėja iki 2,59 %. Be to, funkcinių grupių prisijungimą ANV paviršiuje, parodo padidėjęs O kiekis (nuo 4,59 iki 7,33 %). Taip pat atliekant EDS analizę, mėginyje buvo nustatytas nedidelis S kiekis. Paveikus produktą CCl_4 garais ir rūgščių mišiniu, likęs Fe kiekis nesiekia 1 % (nustatyta sveriant magnetinėmis svarstyklėmis, GA ir EDS metodais). Tačiau pastebime, kad paveikti CCl_4 garais DANV tampa chemiškai aktyvesni; juos funkcionalizuojant paviršiuje prisijungia didesnis deguoninių funkcinių grupių kiekis (parodo iki 10,42 % padidėjusi O dalis) (3.2 lentelė).

3.2 lentelė. Ant karbonilinės geležies nusodinto, išvalyto ir funkcionalizuoto produkto elementinė sudėtis ir Fe pasiskirstymas (%)

Produktas	EDS					GA	Matavimai magnetinėmis svarstyklėmis
	C	O	Cl	S	Fe	Fe	Fe
S	53,41	4,59	0,00	0,00	42,00	38,00	39,00
V	91,87	2,46	4,19	0,00	1,48	1,20	0,85
NF	89,76	7,33	0,04	0,27	2,59	1,67	1,52
VF	88,00	10,42	0,49	0,53	0,55	0,00	0,65

Deguoninėms funkcinėms grupėms ANV paviršiuje nustatyti buvo atlikta FT-IR spektroskopinė mėginio analizė. Kad būtų galima palyginti skirtingais

analizės metodais gautus rezultatus, 3.7 pav. pateikti funkcionalizuotų pirktinių VANV ir laboratorijoje funkcionalizuotų DANV FT-IR spektrai (atitinkamai 3.7 b ir a pav.).



3.7 pav. FT-IR spektrai: a) funkcionalizuoti DANV; b) funkcionalizuoti VANV

Funkcionalizuotų VANV FT-IR spektre stebima plati absorbcijos juosta 3650–3250 cm^{-1} srityje, kuri priskiriama medžiagos adsorbuotai drėgmei. Laboratorijoje funkcionalizuotų DANV spektre, šių dažnių srityje stebimos mažo intensyvumo siauros absorbcijos juostos, kurios buvo priskirtos laisvai –OH grupei (valentiniai O–H ryšio virpesiai) [247, 248]. Funkcionalizuotų VANV spektre esanti smailė ties 2914 cm^{-1} priskiriama aromatinio žiedo valentiniams C–H virpesiams. Smailės esančios ties 2362 cm^{-1} spektruose atsiranda dėl adsorbuoto ar matavimo metu ore esančio CO_2 [20], o ties 1652, 1559, 1458 ir 1452 cm^{-1} esančios absorbcijos juostos priskiriamos dvigubiesiems cikliniams ir konjuguotiesiems C=C ryšiams [51, 68, 248]. Absorbcijos juostos, esančios ties 1705 cm^{-1} ir 1706 cm^{-1} (funkcionalizuotų VANV ir DANV, atitinkamai), priskiriamos –COOH grupei (C=O ryšio valentiniai virpesiai) [247, 248]. C–O ryšio deformaciniai virpesiai stebimi ties

1087 ir 1000 cm^{-1} (funkcionalizuotų VANV) ir 1103 cm^{-1} (funkcionalizuotų DANV). Siauros absorbcijos juostos mažesnių bangos skaičių pusėje (ties 669 cm^{-1} VANV ir 685 cm^{-1} DANV) atitinka žiedo C=C ryšio deformacinius virpesius [248]. FT-IR spektroskopinės analizės metodu buvo nustatyta, kad veikiant medžiagą rūgščių mišiniu, ANV paviršiuje prisijungia deguoninės funkcinės grupės: hidroksi- ir karboksi-. FT-IR spektroskopinės analizės tyrimų rezultatai buvo patvirtinti ir papildyti pritaikant Boehm'o titravimo metodą.

3.3 lentelėje pateikti susintetintų, išvalytų ir funkcionalizuotų DANV Boehm'o titravimo rezultatai. Nagrinėjant juos pastebime, kad ant karbonilinės geležies nusodintų anglinių struktūrų paviršiuje yra nedidelė koncentracija (0,28 mmol/g) hidroksi- funkcinių grupių, kuri dar labiau sumažėja paveikus medžiagą CCl_4 garais (0,22 mmol/g) ar oksiduojančių rūgščių mišiniu (0,16 mmol/g). Išvalytoje medžiagoje be hidroksi- funkcinių grupių, buvo nustatyta labai maža laktono funkcinių grupių koncentracija (0,002 mmol/g). Boehm'o titravimo rezultatai parodė, kad funkcionizuojant DANV, jų paviršiuje prisijungia 0,08 mmol/g karboksi- ir 0,02 mmol/g laktono funkcinių grupių. Funkcionizuojant išvalytus DANV, vamzdelių paviršiuje žymiai padidėja bendras funkcinių grupių skaičius. Boehm'o titravimo metodas įrodo (patvirtina EDS analizės rezultatai), kad išvalyta CCl_4 garais medžiaga tampa chemiškai aktyvesnė (prisijungę Cl^- funkcinės grupės pagreitina reakciją, paveikdamos elektronų tankio pasiskirstymą junginyje) ir rūgščių poveikyje vamzdelių paviršiuje prisijungia didesnis deguoninių rūgštinių funkcinių grupių skaičius. Norint įvertinti rūgščių poveikį valytam su CCl_4 produktui, po valymo jis buvo veikiamas oksiduojančių rūgščių mišiniu 1 arba 2 kartus. 1 kartą paveiktą DANV paviršiuje buvo nustatyta 0,13 mmol/g karboksi-, 0,01 mmol/g laktono ir 0,78 mmol/g hidroksi- grupių. 2 kartus paveiktą DANV paviršiuje rūgštinių funkcinių grupių koncentracija sumažėja, iš jų didžiausią dalį 57,89 % sudaro hidroksi-, o likusią dalį sudaro laktono funkcinės grupės. Manoma, kad 2 kartus funkcionizuojami ANV sukarpomi išsiskiriant CO_2 , taip sumažėja deguoninių funkcinių grupių skaičius vamzdelių paviršiuje.

3.3 lentelė. Boehm'o titravimo metodu nustatytos DANV paviršiuje esančios rūgštinės funkcinės grupės ir jų koncentracijos

DANV	Rūgštinių grupių kiekis							
	Bendras		Karboksi-		Laktono		Hidroksi-	
	mmol/g	%	mmol/g	%	mmol/g	%	mmol/g	%
S ^a	0,28	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,28	100,00
V ^a	0,22	100,00	0,00	0,00	0,002	0,91	0,22	99,09
NF ^a	0,26	100,00	0,08	30,77	0,02	7,69	0,16	61,54
VF ^a 1	0,92	100,00	0,13	14,13	0,01	1,09	0,78	84,78
VF ^a 2	0,38	100,00	0,00	0,00	0,16	42,11	0,22	57,89
VF ^b 2	0,47	100,00	0,14	30,46	0,04	8,71	0,29	60,83

Medžiaga buvo susintetinta panaudojant: ^a - karbonilinę geležį; ^b - ferocena. 1 ar 2 pažymėtas medžiagos funkcionalizavimo kartų skaičius.

ANV, susintetinti panaudojant katalizatoriaus pirmtaką ferocena.

kCVD sintezėje panaudojant Fe katalizatoriaus pirmtaką ferocena, nuo kvarcinio vamzdžio vidinių sienelių surinktas produktas buvo sumaišytas ir išvalytas nuo katalizatoriaus priemaišų oksiduojant dujų ir skystoje fazėje. Skirtingų valymo būdų efektyvumas buvo palygintas sveriant magnetinėmis svarstyklėmis, GA, ir EDS metodais. Nagrinėjant 3.4 lentelėje pateiktus rezultatus matome, kad susintetinti DANV turi nedidelį Fe priemaišų kiekį (3,40 % GA ir 3,59 % EDS matavimų duomenimis bei 1,80 % nustatyta sveriant magnetinėmis svarstyklėmis). XRD metodu buvo nustatyta, kad mėginyje esančios katalizatoriaus priemaišos yra Fe₃C, Fe₄C ir elementinės Fe pavidalu (žr. 3.10 pav.). Palyginus 3.4 lentelėje pateiktus duomenis galime teigti, kad efektyvesnis medžiagos valymo būdas yra oksidacija dujų fazėje (CCl₄ garais). Valant šiuo metodu, nustatyta medžiagos masės netektis apie 3 %; taip pat dar lieka Fe priemaišų (1,40 % GA ir 1,61 % EDS tyrimo metodų duomenimis bei 0,40 % buvo nustatyta sveriant magnetinėmis svarstyklėmis). CCl₄ garais išvalytame mėginyje, EDS metodu buvo nustatyta 6,55 % Cl. Manoma, kad jis prisijungia DANV galuose ir defektų vietose. Buvo pastebėta, kad išvalytoje medžiagoje O sumažėja apie 2 k. Toks O kiekio sumažėjimas gali būti susiejamas su sintezės metu vamzdelių paviršiuje susidariusiomis deguoninėmis funkcinėmis grupėmis, kurios valant pasišalina COCl₂ pavidale [49]. Medžiagą valant rūgščių mišiniu, Fe katalizatoriaus priemaišų lieka apie

1,25 karto daugiau, negu valant CCl_4 garais. Funkcionalizuotą medžiagą tiriant XRD metodu, buvo nustatytas nedidelis katalizatoriaus priemaišų buvimas Fe_3C pavidale (žr. 3.10 pav.). Pastebėta, kad funkcionalizuojant medžiagą, jos masė padidėja apie 0,4 %. Be to, EDS analizė parodė, kad O kiekis padidėja iki 20,34 %. Manoma, kad tokiems rezultatams įtakos turėjo DANV paviršiuje prisijungusios deguoninės funkcinės grupės.

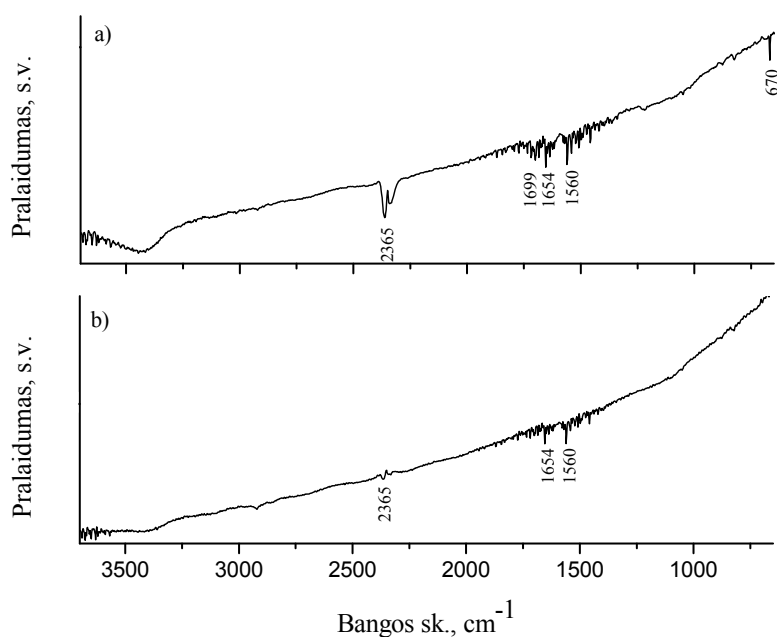
3.4 lentelė. kCVD metodu, panaudojant katalizatoriaus pirmtaką ferocena, susintetinto, išvalyto ir funkcionalizuoto produkto elementinė sudėtis ir Fe pasiskirstymas (%)

Produktas	EDS					GA	Matavimai magnetinėmis svarstyklėmis
	C	O	Cl	S	Fe	Fe	Fe
S	89,65	6,76	0,00	0,00	3,59	3,40	1,80
V	88,23	3,61	6,55	0,00	1,61	1,40	0,40
F	77,49	20,34	0,06	0,26	1,85	1,70	0,75

Cl prisijungimas ANV paviršiuje buvo nustatytas tiriant medžiagą FT-IR spektroskopinės analizės metodu. Naudojant šį metodą, buvo palyginti susintetintos ir išvalytos CCl_4 garais medžiagos spektrai (3.8 pav.). Kitų mėginių FT-IR spektrų užrašyti nepavyko dėl mažo prisijungusio Cl kiekio ANV paviršiuje.

Susintetintų ir išvalytų DANV spektruose esanti plati absorbcijos juosta $3600\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ srityje priskiriama adsorbuotos drėgmės --OH grupei [247, 248]. Palyginus $3600\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ srities juostas matome kad CCl_4 garais paveiktoje medžiagoje (3.8 a pav.) yra didesnė dalis adsorbuotos drėgmės, negu susintetintoje medžiagoje (3.8 b pav.). Manoma, kad smailė ties 2365 cm^{-1} spektre atsiranda dėl adsorbuoto ar matavimo metu ore esančio CO_2 [20]. Absorbcijos juostos ties 1699 ir 1654 cm^{-1} (asimetriniai virpesiai) ir 1560 cm^{-1} (simetriniai virpesiai) priskiriamos dvigubiesiems konjuguotiesiems C=C ryšiams [248]. Išvalytų DANV spektre atsiranda absorbcijos juosta ties 670 cm^{-1} ir ji priskiriama C-Cl grupės valentiniams virpesiams (3.8 a pav.) [248]. Remiantis FT-IR spektroskopinės analizės duomenimis galima teigti,

kad valant medžiagą CCl_4 garais, įvyksta įvairaus laipsnio ANV funkcionalizavimas. Sintezėje katalizatoriaus pirmtaku naudojant ferocena, susidaro mažesnio skersmens vamzdeliai (chemiškai aktyvesni), palyginti su ant karbonilinės geležies susintetinta medžiaga (nustatyta SEM metodu). Todėl valant CCl_4 garais, ANV paviršiuje prisijungia daugiau Cl^- funkcinių grupių.



3.8 pav. FT-IR spektrai: a) išvalyti CCl_4 garais ANV; b) susintetinti ANV. Produktas buvo susintetintas kCVD metodu, panaudojant katalizatoriaus pirmtaką ferocena.

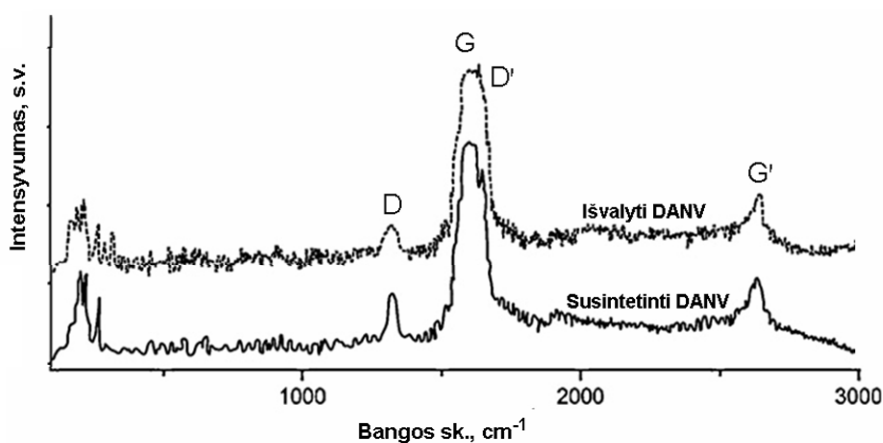
DANV paviršiuje prisijungusių deguoninių funkcinių grupių identifikavimas buvo atliktas pritaikius Boehm'o titravimo metodą (rezultatai pateikti 3.3 lentelėje). Buvo nustatyta, kad vamzdelių paviršiuje prisijungia 0,47 mmol/g rūgštinių funkcinių grupių, iš kurių didžiąją dalį (60,83 %) sudaro hidroksi- ir mažiausią dalį (8,71 %) sudaro laktono funkcinės grupės. Karboksi- funkcinių grupių koncentracija DANV paviršiuje yra 0,14 mmol/g. Manoma, kad paviršiuje prisijungusių rūgštinių grupių koncentracija priklauso nuo DANV defektų ir rūgščių poveikiui prieinamų vietų koncentracijos.

Susintetintų ir išvalytų DANV mėginiai buvo ištirti panaudojant Raman'o sklaidos spektroskopijos metodą. 3.9 pav. pavaizduotame susintetintų DANV Raman'o sklaidos spektre yra trys būdingos juostos ties 1300 cm^{-1} (D-juosta),

$\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ (G-juosta) ir $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$ (G'-juosta). Intensyviausia G-juosta priskiriama aukšto kristališkumo laipsnio grafito gardelės gretimų anglies atomų C–C ryšio virpesiams [249]. Palyginti su literatūroje pateikta atitinkama grafito juostos padėtimi matome, kad DANV būdingos Raman'o juostos dažnis apie 20 cm^{-1} pasislinkęs į mažesnių bangos skaičių pusę. Šis poslinkis siejamas su išlenkta vamzdelio struktūra. Stebimas G-juostos išplitimas susijęs su dideliu vamzdelių skersmens ir ilgio pasiskirstymu mėginyje (SEM nustatytas DANV skersmens pasiskirstymas 30–70 nm) [217]. D-juostos padėtis ir intensyvumas siejami su vamzdelio struktūrinių defektų koncentracija ar keletu nanometrų dydžio priemaišinių dalelių buvimu mėginyje. Susintetintų DANV spektre registruojama mažo intensyvumo D-juosta reiškia, kad susintetintą produktą sudaro mažai struktūrinių defektų ir anglinių priemaišų turintys DANV [185, 217]. D ir G-juostų intensyvumų santykis I_G/I_D suteikia informacijos apie medžiagos kristališkumo laipsnį. Nustatytas susintetintų DANV $I_G/I_D \approx 4,6$ s. v. rodo, kad sintezės metu susiformuoja aukšto kristališkumo laipsnio produktas [185, 215, 216]. G-juostos petys (D'-juosta), esantis ties $\sim 1620\text{ cm}^{-1}$ siejamas su grafito kristalinės gardelės deformacija [227]. G'-juosta ties $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$ (D-juostos obertonai) priskiriama tvarkiosios struktūros grafitui [216]. Žemo dažnio srityje stebimos juostos ties 200–400 cm^{-1} yra būdingos VANV ir retai registruojamos DANV spektruose. Manoma, kad mėginio paviršiuje susidaro VANV vietiskai veikiant lazerio spinduliu, tačiau likusi spektro dalis nepakinta ir išlieka būdinga DANV [45, 216, 217]. Žemo dažnio smailės apie 500 cm^{-1} srityje gali būti priskirtos Fe katalizatoriaus priemaišoms Fe_2O_3 pavidalu [216, 227].

Palyginus susintetintų ir išvalytų DANV Raman'o sklaidos spektrus, stebimi tik minimalūs pasikeitimai DANV struktūroje, kurie siejami su prisijungusiomis –Cl funkcinėmis grupėmis vamzdelių galuose ir ANV kristalinės struktūros atstatymu (manoma, kad $700\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje pasišalina defektai). Išvalytos medžiagos spektre registruojama G-juosta pakeičia formą, išplinta D-juosta ir sumažėja jos intensyvumas. I_G/I_D smailių santykis išlieka panašus abiejuose mėginiuose. Remiantis šiais duomenimis galime teigti, kad

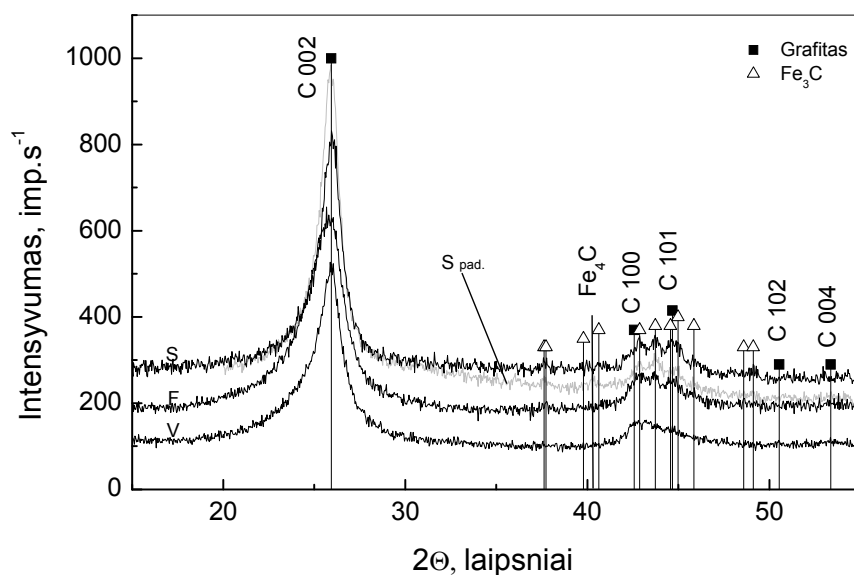
medžiagą valant CCl_4 garais, susidaro mažiau defektų turintys ir aukštesnio kristališkumo DANV.



3.9 pav. Susintetintų ir išvalytų DANV Raman'o sklaidos spektrai. Mėginiai, susintetinti kCVD metodu, katalizatoriaus pirmtaku panaudojant ferocena, buvo surinkti nuo kvarcinio vamzdžio vidinio paviršiaus.

kCVD sintezėje panaudojant Fe katalizatoriaus pirmtaką ferocena, susintetinto, nuo katalizatoriaus priemaišų išvalyto ir funkcionalizuoto produkto difraktogramos pateiktos 3.10 pav. Analizuojant difraktogramas matome, kad susintetintą produktą sudaro anglinės grafito struktūros (3.10 pav. S ir S pad. pažymėtos difraktogramos). Intensyviausia smailė ties $2\Theta = 25,9^\circ$ priskiriama heksagoniniam grafitui (kristalografinė plokštuma (002)). Susintetintos medžiagos grafitinės fazės tarp sluoksnių atstumai $d_{002} = 3,438$ ir $d_{002} = 3,433 \text{ \AA}$ (atitinkamai produkto, surinkto nuo šlifoto kvarco padėklo ir kvarcinio vamzdžio sienelių) yra didesni už tarp sluoksnius atstumus esančius heksagoniniame grafito $d_{002} = 3,362 \text{ \AA}$ (PDF 41-1487). Manoma, kad šis skirtumas atsiranda dėl grafeno sluoksnio išgaubtumo. Nustatytas DANV kristalų dydis yra 79 ir 67 \AA (atitinkamai produkto, surinkto nuo šlifoto kvarco padėklo ir kvarcinio vamzdžio sienelių). Išvalytose ir funkcionalizuotose anglinėse struktūrose tarp sluoksnių atstumai padidėja, atitinkamai $d_{002} = 3,439 \text{ \AA}$ ir $d_{002} = 3,466 \text{ \AA}$ (3.10 pav. V ir F pažymėtos difraktogramos). Manoma, kad išvalytame produkte išplitimas atsiranda dėl tarp plokštumų įsiterpusių Cl atomų (kovolentinis spindulys 0,99 \AA), o

funkcionalizuotame produkte – dėl ANV galuose ar defektų vietose prisijungusių funkcinų grupių (nustatyta EDS, FT-IR spektroskopija ir Boehm'o titravimo metodais). Be to, funkcionalizuotų DANV heksagoniniam grafitui priskiriama smailė yra pasislinkusi į mažesnių difrakcijos kampų sritį $2\Theta = 25,7^\circ$, kas leidžia spręsti apie defektų koncentracijos padidėjimą DANV (3.10 pav. F pažymėta difraktograma). Nustatytas funkcionalizuotų DANV kristalitų dydis yra 38 \AA . Vamzdelių defektų koncentracijos padidėjimas ir kristalitų dydžio sumažėjimas paaiškinamas tuo, kad ANV, veikiami konc. $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ rūgščių mišiniu, yra oksiduojami, pažeidžiama jų struktūra ir yra sukarpomi į trumpesnius fragmentus. Išvalytos medžiagos difraktogramoje esanti heksagoniniam grafitui būdinga smailė ir jos padėtis mažai skiriasi nuo susintetintos medžiagos atitinkamos smailės ($2\Theta = 25,9^\circ$, kristalitų dydis $56,9 \text{ \AA}$) (3.10 pav. V pažymėta difraktograma). Iš to sprendžiama, kad DANV valymas CCl_4 garais beveik nepaveikia vamzdelio struktūros. Mažo intensyvumo smailės ties $2\Theta \approx 42,5, 44,5, 50,5$ ir $53,5^\circ$ atitinka grafito kristalografines plokštumas (100), (101), (102) ir (004).



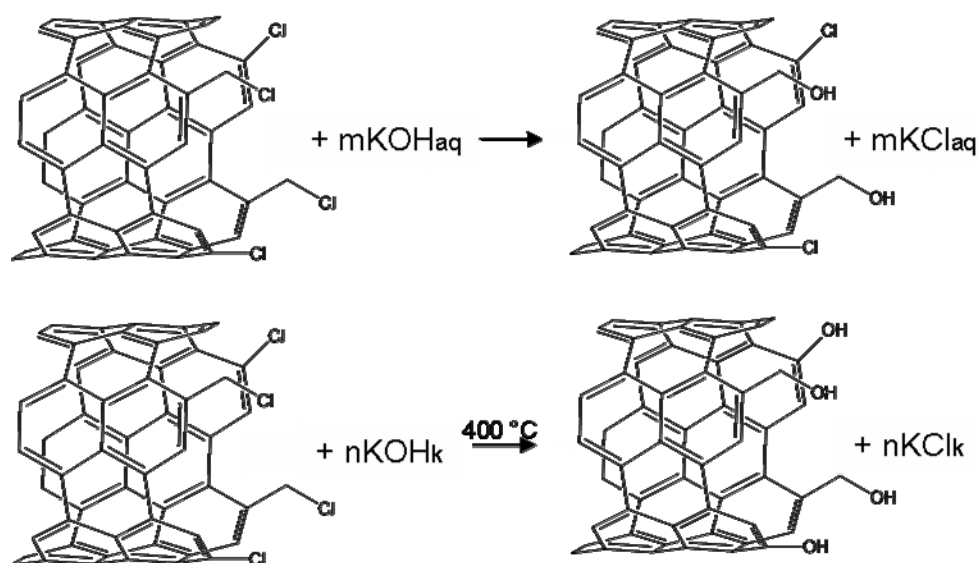
3.10 pav. kCVD metodu, panaudojant Fe katalizatoriaus pirmtaku ferocena, ant kvarcinio vamzdžio sienelių nusėdusio produkto difraktogramos: S - susintetintas; V - išvalytas; F - funkcionalizuotas; S pad. - ant 3 numeriu pažymėto šlifuto kvarco padėklo susintetinta DANV (skersmuo iki $\sim 80 \text{ nm}$, ilgis iki kelių mm) danga

Nagrinėjant difraktogramas matome, kad susintetintame produkte yra katalizatoriaus priemaišų geležies karbidų pavidalu (Fe_3C ir Fe_4C), o ties $2\Theta = 44,7^\circ$ esanti nedidelė difrakcinė smailė gali būti priskirta elementinei Fe (3.10 pav. difraktogramos pažymėtos S ir S pad.). Tiriant funkcionalizuotą produktą yra pastebimi tik Fe_3C fazės likučiai (3.10 pav. F difraktograma), o nuo Fe katalizatoriaus priemaišų išvalytos medžiagos difraktogramoje geležies karbidui būdingos smailės išnyksta (3.10 pav. V difraktograma).

Buvo palygintas skirtingomis sintezės sąlygomis gautų, išvalytų ir funkcionalizuotų DANV vandeninių suspensijų stabilumas. Pastebėta, kad susintetinta medžiaga yra hidrofobinė ir norint suspenduoti tirpale, ji turi būti parą purtoma ir vėliau 30 min veikiama ultragarsu. Praėjus 2–3 paroms, stebimas suspensijos išsėdimas. Manoma, kad katalizatoriaus dalelių agregatai nusėda veikiami sunkio jėgų. Išvalyta medžiaga yra mažiau hidrofobinė ir pagaminta suspensija išlieka stabili 1 savaitę. Matyt, tam turi įtakos DANV paviršiuje prisijungusios $-\text{Cl}$ funkcinės grupės. Funkcionalizuoti DANV yra hidrofiliškesni, gerai disperguojasi vandenyje ir gauta suspensija išlieka stabili virš 2 mėnesių.

Cl prisijungimo padėties nustatymas angliniuose nanovamzdeliuose.

Buvo nustatyta, kad valant medžiagą CCl_4 garais, ANV paviršiuje prisijungia chloras.



3.11 pav. ANV, išvalytų CCl_4 garais, reakcijos su KOH tirpale ir lydant

Prisijungimo padėčiai nustatyti, susintetinti ir išvalyti DANV buvo paveikti KOH. Yra žinoma, kad KOH tirpalu veikiant medžiagą, Cl prisijungęs prie šoninės grandinės α anglies atomo gali būti lengvai pakeičiamas –OH funkcinėmis grupėmis. Lydant DANV su KOH, –OH funkcinėmis grupėmis pakeičiami Cl atomai, prisijungę prie šoninės grandinės α anglies atomo ir tiesiogiai prie žiedo (halogenarenuose halogeno atomo ryšys su anglies atomu yra stipresnis, todėl su nukleofiliniais reagentais įprastomis sąlygomis nereaguoja, reikalingos griežtesnės sąlygos – virš 200 °C temperatūra) [66, 236]. Vyksta reakcijos pavaizduotos 3.11 pav.

Pagal 2.6. sk. aprašytą metodiką, buvo nustatytas prisijungusio prie šoninės grandinės α anglies atomo ir tiesiogiai prie žiedo Cl kiekis bei bendras Cl kiekis medžiagoje (3.5 lentelė). Iš lentelėje pateiktų duomenų matome, kad sintezėje panaudojant karbonilinę geležį, ant katalizatoriaus paviršiaus užaugę DANV (atitinkamai pažymėti V^a) valymo metu paviršiuje prisijungia didesnę Cl kiekį, palyginti su DANV, susintetintais panaudojant katalizatoriaus pirmtaką ferocena (atitinkamai pažymėti V^b). V^a medžiagoje didesnis Cl kiekis prisijungia prie šoninės grandinės α anglies atomo (5,19 %), kai tuo tarpu V^b medžiagoje – tiesiogiai prie žiedo (4,69 %). 3.5 lentelėje matyti, kad nustatytas bendras Cl kiekis mėginyje yra didesnis už suminį prisijungusio vamzdelio paviršiuje Cl kiekį. Šis Cl kiekio skirtumas yra 0,93 V^a ir 1,75 % V^b pažymėtuose mėginiuose. Manoma, kad šis nustatytas nedidelis Cl kiekis gali įeiti į mėginio priemaišų sudėtį FeCl₃ pavidalu.

3.5 lentelė. DANV paviršiuje prisijungusio Cl padėtis ir kiekis (masės %)

Cl padėtis	Cl kiekis, %	
	V ^a	V ^b
Prie šoninės grandinės α anglies atomo	5,19	1,99
Tiesiogiai prie žiedo	2,90	4,69
Bendras kiekis	9,02	8,43
FeCl ₃	0,93	1,75

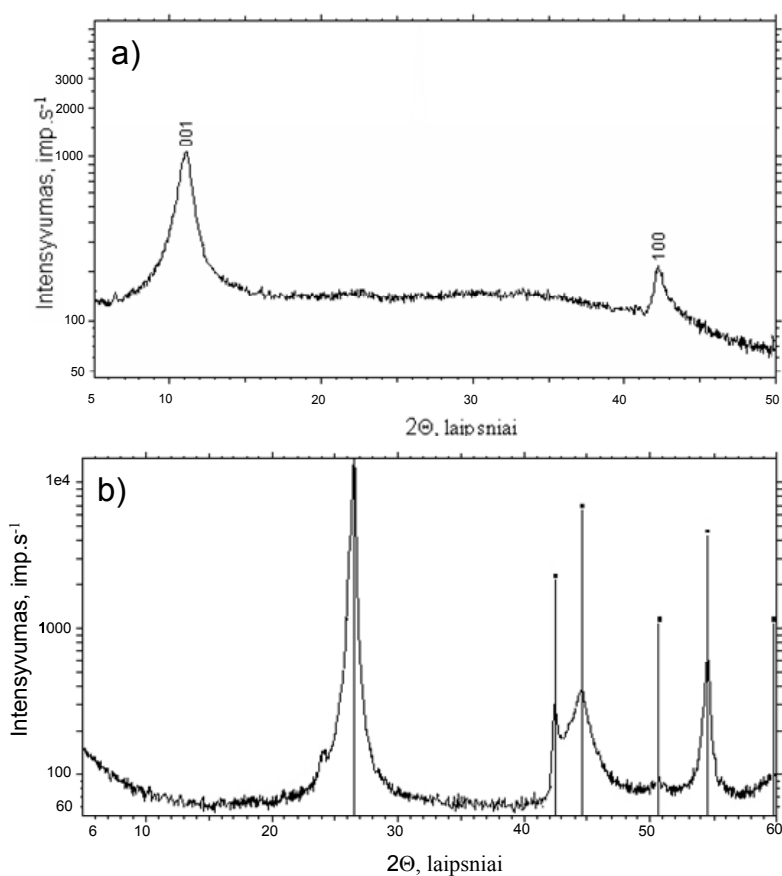
^a - medžiaga susintetinta panaudojant karbonilinę geležį; ^b - ferocena

Išvalytų ANV tyrimų rezultatai parodė, kad valymas CCl₄ garais yra daug efektyvesnis, palyginti su valymu konc. H₂SO₄/HNO₃ rūgščių mišiniu. EDS,

GA, XRD metodais ir sveriant magnetinėmis svarstyklėmis buvo nustatyta, kad mėginį oksiduojant dujų fazėje (CCl_4 garais), gerai pašalinamos Fe katalizatoriaus priemaišos (lieka $\approx 1\%$) ir atstatoma vamzdelių kristalinė struktūra (nustatyta Raman'o sklaidos spektroskopijos metodu). Be to, CCl_4 garais išvalytą ANV paviršiuje prisijungia nedaug $-\text{Cl}$ funkcinių grupių (nustatyta FT-IR spektroskopinės analizės ir EDS metodais, o Cl prisijungimo padėtis buvo nustatyta Eschkos metodu), kurios padidina ANV cheminį aktyvumą (parodė Boehm'o titravimo rezultatai) ir jų vandeninių suspensijų stabilumą. Dar vienas šio metodo privalumas – CCl_4 garais gali būti išvaloma ne tik miltelių pavidalo medžiaga, bet ir dangos nusodintos ant šlifluoto kvarco padėklų (žr. 3.2.1. sk.). Valymas užima nedaug laiko ir prarandamas tik labai nedidelis medžiagos kiekis. ANV valant konc. $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ rūgščių mišiniu (oksidacija skystoje fazėje) pašalinamos anglinės priemaišos, tačiau Fe katalizatorius pašalinamas blogiau (Fe lieka $>1\%$), palyginti su oksidacija dujų fazėje (nustatyta EDS, GA, XRD metodais ir sveriant magnetinėmis svarstyklėmis). Taip pat buvo nustatyta, kad oksiduojančių rūgščių poveikyje pažeidžiama ANV struktūra: vamzdeliai sukarpomi į mažesnius fragmentus ir jų paviršiuje padaugėja defektų (nustatyta XRD metodu). Vienintelis šio metodo privalumas – modifikuojamas vamzdelių paviršius prisijungiant dideliame kiekiui karboksi-, hidroksi- ir laktono funkcinių grupių (nustatyta FT-IR spektroskopinės analizės ir Boehm'o titravimo metodais, tą patvirtina EDS ir XRD analizės rezultatai), dėl to pagerėja ANV suspensijų stabilumas. Tačiau didžiausias valymo oksiduojančiomis rūgštimis trūkumas – valymas užima daug laiko ir prarandamas didelis medžiagos kiekis. Taip pat buvo nustatyta, kad CCl_4 garais išvalytą medžiagą paveikus $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ rūgščių mišiniu, vamzdelių paviršiuje prisijungia didesnis deguoninių rūgštinių funkcinių grupių skaičius (buvo nustatyta Boehm'o titravimo metodu) ir pašalinamos likusios Fe katalizatoriaus priemaišos (nustatyta EDS, GA, XRD metodais ir sveriant magnetinėmis svarstyklėmis).

3.1.2. Grafito oksido tyrimas

Oksiduojant pilkos spalvos, metalinio blizgesio, hidrofobinėmis savybėmis pasižyminčius grafito miltelius H_2SO_4 , $NaNO_3$ ir $KMnO_4$ mišinyje (Hummers'o metodu), buvo gautas rudos spalvos, neturintis blizgesio, hidrofilinėmis savybėmis pasižymintis GO. Miltelių pavidalo grafito oksidacijos produktas buvo ištirtas XRD metodu.



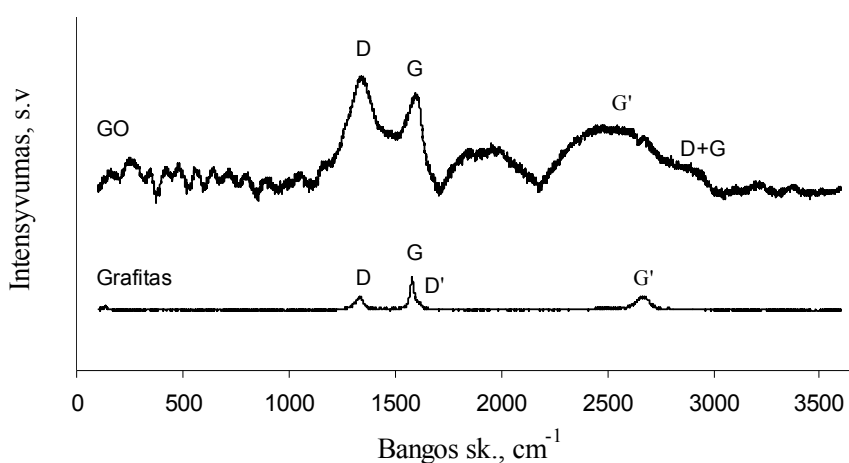
3.12 pav. Difraktogramos: a) GO ir b) grafito

3.12 pav. pavaizduotos GO (a) ir grafito (b) difraktogramos. Grafito difraktogramoje stebima intensyvi, siaura smailė ties $2\Theta = 26,5^\circ$ yra būdinga aukšto kristališkumo laipsnio heksagoniniam grafitui (002), kurio kristalinės gardelės parametrai: $a = 2,458 \text{ \AA}$ ir $c = 6,724 \text{ \AA}$ (PDF 41-1487). Nagrinėdami GO difraktogramą matome, kad oksiduoto grafito kristališkumo laipsnis žymiai sumažėja, tačiau korėta struktūra išlieka. Tai parodo plati, mažo

intensyvumo difrakcinė smailė, pasislinkusi į mažesnių kampų sritį ($2\Theta = 11,04^\circ$). Ši smailė atitinka grafito kristalografinę plokštumą (001). Nustatyti GO kristalinės gardelės parametrai: $a = 2,458 \text{ \AA}$ ir $c = 8,009 \text{ \AA}$. Palyginus grafito ir GO difraktogramas matome, kad grafito oksidacijos metu padidėja tarp sluoksnių atstumai iki $8,009 \text{ \AA}$. Šie duomenys atitinka kituose literatūros šaltiniuose pateiktus XRD tyrimo rezultatų duomenis [250, 251]. Manoma, kad oksiduoto grafito tarp sluoksnių erdvę išplečia kristalinių briaunose prisijungę funkcinės grupės ir interkaliuotos H_2O molekulės. Grafito difraktogramoje registruojamos mažo intensyvumo smailės ties $2\Theta \approx 42,5, 44,5, 50,5, 54,5$ ir $60,0^\circ$ atitinka heksagoninio grafito kristalografines plokštumas (100), (101), (102), (004) ir (103). GO difraktogramoje paminėtos smailės neregistruojamos, išskyrus plačią, mažo intensyvumo smailę atitinkančią grafito (100) kristalografinę plokštumą, kuri nusako defektų buvimą GO struktūroje. Remiantis XRD duomenimis, nustatytas GO vidutinis kristalinių dydis yra $79,7 \text{ \AA}$.

Taip pat buvo palyginti GO ir grafito Raman'o sklaidos spektrai (3.13 pav.). GO spektre, pagrindinių virpesių srityje, smailės, esančios ties 1338 cm^{-1} (D-juosta) ir ties 1599 cm^{-1} (G-juosta), yra išplitusios ir pasislinkusios į didesnių bangos skaičių sritį (mėlynasis poslinkis), palyginti su grafito spektre registruojamomis atitinkamomis juostomis (1336 ir 1586 cm^{-1}). D-juostos (E_{2g} virpesiai plokštumoje) padėtis ir intensyvumas susiejams su defektų koncentracija, o G-juosta (A_{1g} kvėpuojamieji virpesiai) susijusi su sp^2 hibridizacijos būsenoje esančiais anglies atomais dvimačiame heksagoninio grafito sluoksnyje [37, 45, 160, 252]. Raman'o sklaidos spektre stebimas GO būdingų smailių išplitimas ir poslinkis parodo, kad oksiduojant grafitą sumažėja kristalinių dydis ir suardoma π -konjuguotų ryšių sistema (dėl oksidacijos metu prisijungusių funkcinės grupių susidaro sp^3 hibridizuotos ir alifatinės sritys) [37, 160, 252]. Be to, G ir D-juostų intensyvumų santykis (I_G/I_D) parodo, kad oksiduoto produkto struktūroje yra didelė defektų koncentracija (grafito $I_G/I_D = 2,39$ ir GO $I_G/I_D = 0,75$ s.v.) [160, 252]. Grafito ir GO spektruose juostos ties 2700 cm^{-1} (D-juostos obertonai ir vadinamos G'

arba 2D-juostos), yra būdingos tik struktūrinių defektų turiančiam grafitui [45, 252]. Kitame literatūros šaltinyje ši juosta susiejama su dispersijos efektu, jos padėtis ir intensyvumas priklauso nuo lazerinės spinduliuotės energijos [45]. Grafito spektre stebima mažo intensyvumo D'-juosta ties $\sim 1620\text{ cm}^{-1}$, oksiduojant medžiagą išnyksta [37, 45]. Oksiduoto grafito spektre papildomai atsiranda plati juosta ties $\sim 1900\text{ cm}^{-1}$ (nebuvo identifikuota) ir mažo intensyvumo, išplitusi juosta ties 2950 cm^{-1} (D+G-juosta), kuri susijusi su suardyta medžiagos kristaline struktūra. Dėl mažo intensyvumo spektro D+G-juosta nenagrinėjama [136].

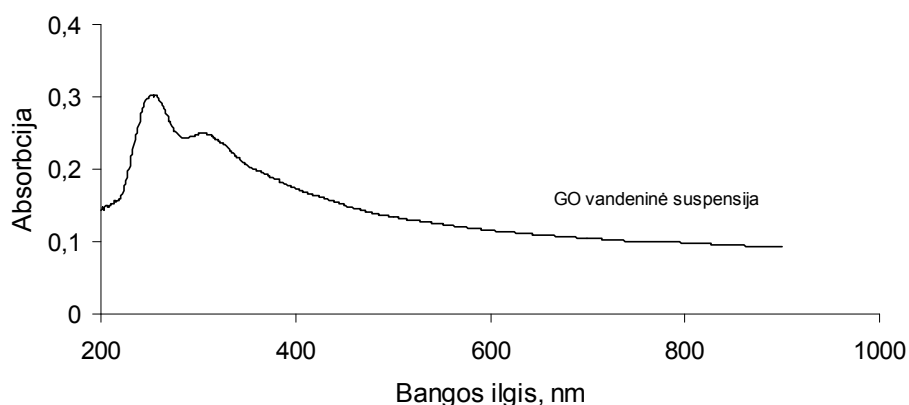


3.13 pav. GO ir grafito Raman'o sklaidos spektrai

FT-IR spektroskopinės analizės metodu buvo nustatyta, kad grafito oksidacijos metu kristalitų paviršiaus plokštumose ir briaunose prisijungia didelis kiekis deguoninių (hidroksi-, karboksi- ir epoksi-) funkcinių grupių, o taip pat lieka neoksiduotų sričių. Plačiau FT-IR spektroskopinės analizės tyrimų rezultatai aprašyti 3.2.2.2. sk. Šiuos duomenis papildė mėginio UV-Vis spektrinė analizė, kuri yra pateikta žemiau.

Susintetintas GO pasižymi hidrofilišėmis savybėmis ir yra lengvai suspenduojamas vandenyje. Jo vandeninės suspensijos išlieka patvarios apie 2 paras, tuo tarpu grafitas vandenyje nesuspenduojamas. UV-Vis spektroskopiniams tyrimams GO vandeninė suspensija buvo pagaminta pagal 2.4.2. sk. aprašytą metodiką ir atskiesta tūrių santykiu 1:5 (išmatuotas

suspensijos pH = 4,3). GO UV-Vis spektre (pateiktas 3.14 pav.) stebime dvi GO būdingas sugerties juostas: vidutinio intensyvumo ties 240 nm (priskiriama aromatinių C=C ryšių $\pi \rightarrow \pi^*$ elektroniniams šuoliams) ir mažo intensyvumo ties 305 nm (priskiriama C=O ryšio $n \rightarrow \pi^*$ elektroniniams šuoliams). Dėl konjugacijos tarp π elektronų ir funkcinių grupių laisvų elektronų porų, sugerties juosta būdinga aromatinių C=C ryšių $\pi \rightarrow \pi^*$ elektroniniams šuoliams dalinai uždengia ilgabangę mažo intensyvumo $n \rightarrow \pi^*$ sugertį [253, 254]. Remdamiesi šiais duomenimis galime teigti, kad GO struktūroje yra oksiduotų ir sp^2 sričių, kurios susijungia į bendrą konjuguotą sistemą.



3.14 pav. GO vandeninės suspensijos UV-Vis spektras

pH-potenciometrinio titravimo Hendersono-Hasselbalcho metodu buvo nustatyta, kad GO tirpale elgiasi kaip daugiafunkcinė silpna rūgštis ($pK_a = 6,22$). Tarp GO paviršiuje esančių funkcinių grupių veikia stiprios elektrostatinės stūmos jėgos, todėl GO suspensija išlieka stabili ilgą laiko tarpą. Tirpale vykstant jonizacijai, galimi nežymūs lakštų konformaciniai perėjimai. Plačiau GO suspensijos pH-potenciometrinio titravimo tyrimo rezultatai aprašyti 3.2.2.1. sk.

Apibendrinami GO tyrimų rezultatus galime teigti, kad oksidacijos metu grafito paviršiuje prisijungia deguoninės rūgštinės funkcinės grupės susidarant sp^3 hibridizuotoms sritims ir dalinai suyrant π -konjuguotų ryšių sistemai (buvo nustatyta XRD, Raman'o sklaidos, UV-Vis ir FT-IR spektroskopinės analizės metodais (GO FT-IR spektras pateiktas 3.2.2.2. sk.)). XRD tyrimų rezultatai

parodė ir Raman'o sklaidos spektrinė analizė patvirtino, kad produkte susidaro daugybė struktūrinių defektų ir taip sumažėja jo kristališkumo laipsnis. Be to, GO sudaro interkaliatus su H₂O molekulėmis (parodė GO1 mėginio FT-IR spektroskopinė analizė), kurios padidina tarp sluoksnių atstumus iki 8,009 Å (parodė XRD tyrimas). Remiantis Raman'o sklaidos spektroskopinės analizės duomenimis buvo nustatyta, kad oksiduojant grafitą sumažėja kristalitų dydis, o XRD analizė parodė, kad susidaro 79,7 Å GO kristalitai. Tiriant GO vandenines suspensijas buvo nustatyta, kad jis tirpale elgiasi kaip daugiafunkcinė silpna rūgštis, o vandeninių suspensijų stabilumas paaiškinamas stipria elektrostatische stūma tarp funkcinių grupių (nustatyta pritaikius pH-potenciometrinį titravimą Hendersono-Hasselbalcho metodu).

3.2. Anglinių nanostruktūrinių dangų tyrimai

3.2.1. Anglinių nanovamzdelių dangų tyrimas

Siekiant pritaikyti anglines dangas ir plėveles įvairiose srityse, svarbu žinoti jų paviršiaus savybes ir tuo remiantis kontroliuoti paviršiaus parametrus. Šiame darbe DANV dangos buvo pagamintos 2 būdais: kCVD metodu nusodintos ant šlifuoto kvarco ar MgO pagrindo ir suformuotos iš DANV vandeninių suspensijų ant EP ar MgO/PVA pagrindo (žr. 2.5.1. sk.). Skirtingomis sąlygomis pagamintų dangų morfologija buvo įvertinta nagrinėjant SEM nuotraukas, o paviršiaus savybės buvo įvertintos netiesiogiai – atlikus CAM ir pritaikius rūgščių/bazių (van Oss) metodą. Toliau ant skirtingų pagrindų susintetintų ir suformuotų dangų analizė yra suskirstyta ir aprašyta pagal DANV sintezėje naudojamą katalizatoriaus pirmtaką.

ANV dangų sintezėje ir formavime naudojami pagrindai. Pirmiausiai buvo įvertintos ir palygintos dangų formavimui naudojamų pagrindų paviršiaus savybės, kurios buvo ištirtos pritaikius CAM ir rūgščių/bazių (van Oss) metodą. 3.6 lentelėje pateiktos EP ir kvarco pagrindo paviršiaus Θ , γ_S , laisvosios energijos komponentų (γ_S^{LW} ir γ_S^{AB}) ir komponento γ_S^{AB} subkomponentų (γ_S^- ir γ_S^+) reikšmės.

3.6 lentelė. DANV dangų formavime naudojamų pagrindų Θ ($^\circ$), bendrosios paviršiaus energijos ir paviršiaus laisvosios energijos komponentų bei subkomponentų reikšmės (mJ/m^2)

Padėklas	Θ_A	Θ_B	Θ_C	γ_S	γ_S^{LW}	γ_S^{AB}	γ_S^+	γ_S^-
EP	26,98	59,84	9,64	60,08	43,78	16,30	71,83	0,92
Kvarcas	18,36	38,73	37,71	49,92	35,61	14,31	57,59	0,89

Palyginę gautus duomenis matome, kad EP pagrindas yra hidrofilinis ($\Theta_A \approx 27^\circ$), taip pat gerai vilgomas nepoliniu tirpikliu 1-bromonaftalenu ($\Theta_C \approx 10^\circ$) ir šiek tiek blogiau vilgomas gliceroliu ($\Theta_B \approx 60^\circ$). Šio pagrindo bendroji paviršiaus energija $\gamma_S \approx 60 \text{ mJ/m}^2$. Laisvosios energijos komponentų reikšmės yra $\gamma_S^{LW} > \gamma_S^{AB}$, o polinio komponento γ_S^{AB} subkomponentų reikšmės yra

$\gamma_S^+ > \gamma_S^-$. Tai reiškia, EP paviršius yra nepolinis su ypač dideliu rūgštinių sričių kiekiu ($\gamma_S^+ \approx 72 \text{ mJ/m}^2$). Šlifuoto kvarco padėklas gerai drėkinamas vandeniu ir blogiau vilgomas gliceroliu ir 1-bromonaftalenu. Pagrindo bendroji paviršiaus energija $\gamma_S \approx 50 \text{ mJ/m}^2$. Paviršiaus laisvosios energijos komponentų ir subkomponentų reikšmės parodo, kad šlifuoto kvarco padėklo paviršius yra nepolinis su vyraujančiomis rūgštinėmis sritimis ($\gamma_S^{LW} > \gamma_S^{AB}$ ir $\gamma_S^+ > \gamma_S^-$).

MgO/PVA pagrindo paviršius šiuo metodu nebuvo tiriamas, nes jis gerai sugeria skysčius. Šio pagrindo nustatytas drėgnis – 63,45 %, mirklumas – 61,18 % (žr. 2.5.1. sk.).

Ant karbonilinės geležies susintetintas produktas. kCVD metodu ant karbonilinės geležies susintetintas produktas buvo išvalytas nuo Fe katalizatoriaus priemaišų ir funkcionalizuotas. Susintetintų ir chemiškai paveiktų DANV dangos buvo suformuotos ant EP ir MgO/PVA pagrindo (plačiau dangų gamyba aprašyta 2.5.1. sk.). Atlikus CAM ir pritaikius rūgščių/bazių (van Oss) metodą, buvo įvertintos ir palygintos suformuotų DANV dangų paviršiaus savybės (3.7 ir 3.8 lentelės).

3.7 lentelė. DANV dangų, suformuotų ant EP pagrindo, Θ ($^\circ$), bendrosios paviršiaus energijos ir paviršiaus laisvosios energijos komponentų ir subkomponentų reikšmės (mJ/m^2). Dangų žaliava buvo susintetinta kCVD metodu ant karbonilinės geležies.

Dangos žymėjimas	Θ_A	Θ_B	Θ_C	γ_S	γ_S^{LW}	γ_S^{AB}	γ_S^+	γ_S^-
S	51,66	52,32	11,10	47,35	43,58	3,77	27,18	0,13
V	60,74	65,56	2,66	49,14	44,36	4,78	25,47	0,22
NF	51,92	66,42	12,24	53,97	43,40	10,56	40,82	0,68
VF	73,08	67,57	10,97	44,34	43,60	0,74	10,97	0,01

Išnagrinėjus 3.7 lentelėje pateiktus duomenimis matyti, kad susintetintų DANV danga, suformuota ant EP pagrindo, yra gerai vilgoma nepoliniu ir blogiau vilgoma poliniais tirpikliais ($\Theta_C = 11,10^\circ$, Θ_A ir $\Theta_B \approx 52^\circ$). Chemiškai paveiktų DANV dangų paviršiaus vilgymas poliniais tirpikliais sumažėja, o vilgymas nepoliniu tirpikliu išlieka geras ir svyruoja $\sim 3\text{--}12^\circ$ ribose. Ant EP pagrindo suformuotos susintetintų DANV dangos $\gamma_S = 47,35 \text{ mJ/m}^2$ ir ji

padidėja medžiaga paveikus CCl_4 garais ar oksiduojančių rūgščių mišiniu. Išvalytų ir funkcionalizuotų DANV dangos γ_S vertė sumažėja iki $\approx 44 \text{ mJ/m}^2$. Visų tirtų dangų paviršiaus komponento γ_S^{LW} reikšmės svyruoja 43–44 mJ/m^2 ribose ir yra didesnės už γ_S^{AB} komponento reikšmes. Palyginę γ_S^{AB} komponento subkomponentų reikšmes pastebime, kad γ_S^- vertės nesiekia 0,7 mJ/m^2 ir yra daug mažesnės už γ_S^+ vertes. Šie duomenys parodo, kad ant EP pagrindo suformuotų DANV dangų paviršius yra nepolinis su vyraujančiomis rūgštinėmis sritimis. Daugiausiai rūgštinių sričių yra susintetintų funkcionalizuotų DANV dangos paviršiuje.

3.8 lentelė. DANV dangų, suformuotų ant MgO/PVA pagrindo, Θ ($^\circ$), paviršiaus bendrosios energijos ir paviršiaus laisvosios energijos komponentų ir subkomponentų reikšmės (mJ/m^2). Dangų žaliava buvo susintetinta kCVD metodu ant karbonilinės geležies.

Dangos žymėjimas	Θ_A	Θ_B	Θ_C	γ_S	γ_S^{LW}	γ_S^{AB}	γ_S^+	γ_S^-
S	136,12	55,37	6,14	97,69	44,15	53,54	58,31	12,29
V	42,82	24,72	5,62	60,23	44,19	16,04	21,23	3,03
NF	20,50	30,63	2,62	57,24	44,36	12,89	47,10	0,88
VF	11,86	28,06	9,58	57,92	43,79	14,13	51,21	0,97

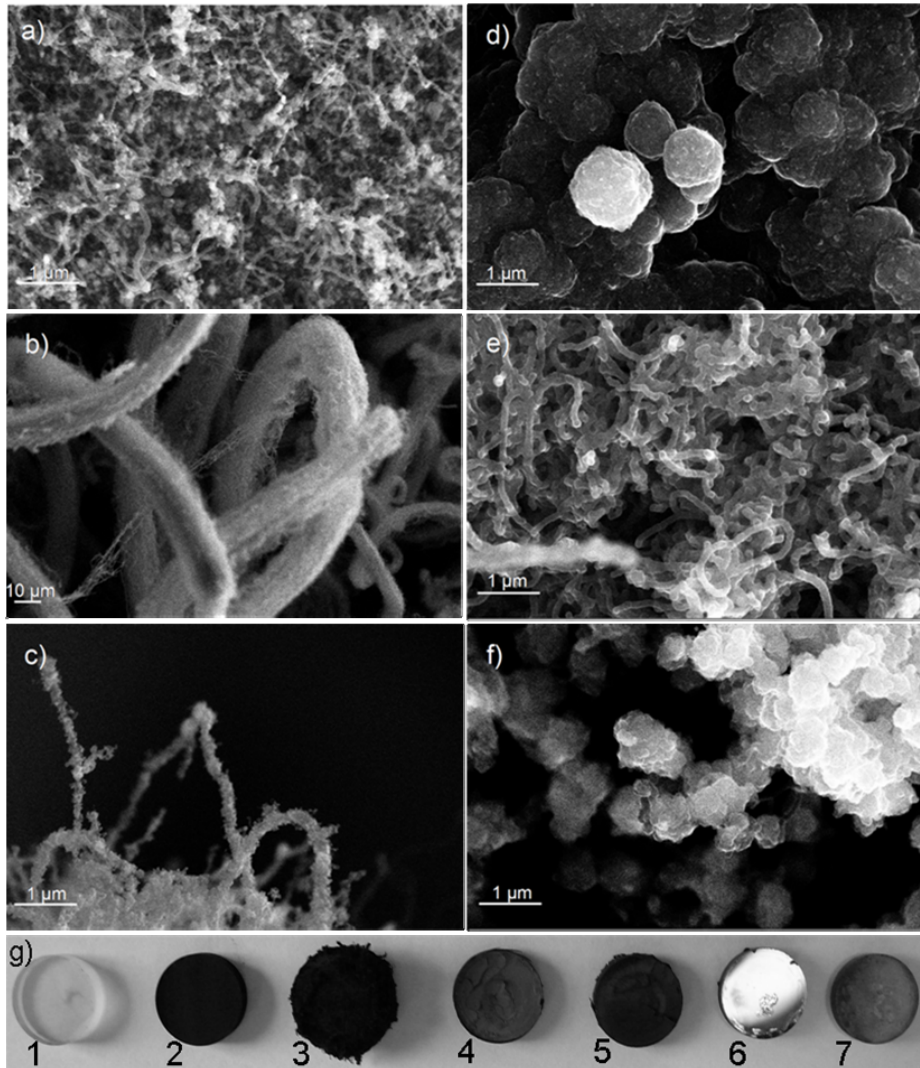
Ištyrus DANV dangas, suformuotas ant MgO/PVA pagrindo (3.8 lentelė), matyti, kad išmatuotos Θ reikšmės labai skiriasi nuo dangų, suformuotų ant EP pagrindo Θ reikšmių. 3.8 lentelėje pateikti duomenys rodo, kad susintetintų DANV danga yra hidrofobinė ($\Theta_A = 136,12^\circ$), geriau vilgoma gliceroliu ir gerai vilgoma 1-bromonaftalenu ($\Theta_B = 55,37^\circ$ ir $\Theta_C = 6,14^\circ$). Išvalytų ir funkcionalizuotų DANV dangos tampa hidrofilinėmis (parodo sumažėjusios Θ_A reikšmės), dėl anglinių nanostruktūrų paviršiuje prisijungusių funkcinių grupių (buvo nustatyta EDS, FT-IR spektroskopijos ir Boehm'o titravimo metodais). Susintetintų DANV dangos, suformuotos ant MgO/PVA pagrindo, γ_S vertė yra didžiausia ($\sim 98 \text{ mJ/m}^2$) palyginus su dangomis, suformuotomis iš chemiškai paveiktų DANV ($57\text{--}60 \text{ mJ/m}^2$). Dangų paviršiaus γ_S^{LW} komponento reikšmės beveik nekinta ($\sim 44 \text{ mJ/m}^2$). Palyginus γ_S^{LW} ir γ_S^{AB} reikšmes matyti,

kad susintetintos medžiagos dangos paviršius yra polinis ($\gamma_S^{LW} < \gamma_S^{AB}$), o chemiškai paveiktų dangų paviršius – nepolinis ($\gamma_S^{LW} > \gamma_S^{AB}$). Visoms ant MgO/PVA pagrindo suformuotoms dangoms būdinga tai, kad jų paviršiuje vyrauja rūgštinės sritys ($\gamma_S^+ > \gamma_S^-$). Manoma, kad MgO/PVA pagrindas CAM rezultatams įtakos neturi, tačiau susintetintų DANV dangos paviršiaus savybių netikslumai galėjo atsirasti dėl didelio Fe katalizatoriaus priemaišų kiekio buvimo mėginyje (GA, EDS duomenimis ir sveriant magnetinėmis svarstyklėmis buvo nustatyta, kad Fe sudaro apie 40 %).

ANV dangos ant šlifuoto kvarco padėklų, susintetintos panaudojant katalizatoriaus pirmtaką ferocena. DANV dangos ant šlifuoto kvarco padėklų buvo nusodintos kCVD metodu, sintezėje panaudojant katalizatoriaus pirmtaką ferocena (sintezės sąlygos aprašytos 2.3.1. sk.). Dangų morfologija buvo įvertinta tiriant SEM nuotraukas (3.15 pav.).

Nagrinėjant SEM nuotraukas matome, kad ANV nepasidengė 1 ir 7 numeriu pažymėti šlifuoto kvarco padėklai, kurie sintezės metu buvo išdėstyti reaktoriuje už kaitinimo zonos ribų, ≤ 600 °C temperatūroje. Manoma, kad ant šių šlifuoto kvarco padėklų nusėdo plonas amorfinės anglies ir Fe dalelių sluoksnis (3.15 a ir g pav.). 2 šlifuoto kvarco padėklas ($d = 4,0$ cm, $T = 650\text{--}750$ °C) pasidengė juoda, matine, 40–100 nm skersmens susipynusių DANV danga (3.15 a ir g pav.). Ant 3 šlifuoto kvarco padėklo ($d = 6,0$ cm, $T = 850$ °C) nusėdusią juodą, matinę dangą sudaro iki 80 nm skersmens DANV pynės, kurių skersmuo siekia nuo 8 iki 26 μm , o ilgis – iki kelių mm (3.15 b ir g pav.). Manoma, kad šie ANV yra padengti storu amorfinės anglies sluoksniu, kuris apsunkino vamzdelių skersmens nustatymą (3.15 c pav.). Reaktoriaus centre ($d = 9,0$ cm, $T = 900$ °C) ant padėklo susiformavo kieta, pilka, matinė, apie 1 μm skersmens anglinių korališkujų struktūrų danga (3.15 d ir g pav.). 5 numeriu pažymėtos juodos, matinės dangos ($d = 12,5$ cm, $T = 800$ °C) morfologija labai panaši į 2 numeriu pažymėtos dangos morfologiją, ją sudaro tarpusavyje susipynę apie 90 nm skersmens DANV (3.15 e ir g pav.). 6 šlifuoto kvarco padėklas ($d = 14,5$ cm, $T = 600\text{--}700$ °C) pasidengė lygia, blizgiu paviršiumi danga (3.15 g pav.). SEM nuotraukoje matoma, kad ją sudaro

sintezėje susiformavę Fe katalizatoriaus aglomeratai (3.15 f pav.). SEM ir temperatūros pasiskirstymo reaktoriuje tyrimų duomenys apibendrinti 3.9 lentelėje. Ją išnagrinėjus galima teigti, jog eksperimento sąlygomis DANV susidaro nuo ~700 iki 850 °C temperatūroje. Pastebėta, kad palaipsniui didėjant temperatūrai, didėja vidutinis vamzdelių skersmuo.

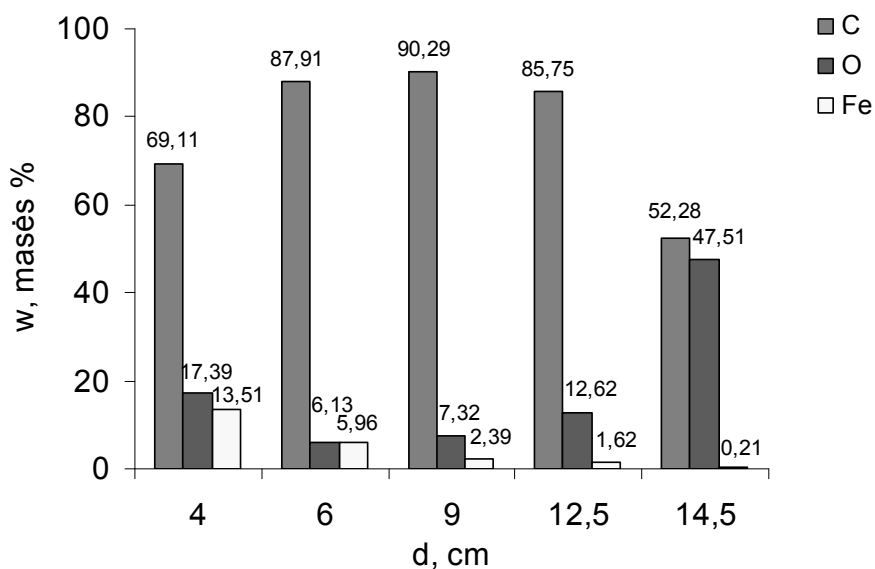


3.15 pav. Produkto, nusodinto panaudojus katalizatoriaus pirmtaku ferocena, SEM nuotraukos. Tirti pavyzdžiai nusodinti ant šlifuoto kvarco padėklų, kurie buvo išdėstyti reaktoriuje skirtingais atstumais: a) $d = 4,0$ cm; b) ir c) $d = 6,0$ cm; d) $d = 9,0$ cm; e) $d = 12,5$ cm ir f) $d = 14,5$ cm. Skaitmeninėje nuotraukoje g) pavaizduotos dangos, nusodintos ant šlifuoto kvarco padėklų, kurie buvo išdėstyti reaktoriuje atstumu: 1) $d = 2,0$ cm; 2) $d = 4,0$ cm; 3) $d = 6,0$ cm; 4) $d = 9,0$ cm; 5) $d = 12,5$ cm; 6) $d = 14,5$ cm ir 7) $d = 16,0$ cm.

3.9 lentelė. Šlifuito kvarco padėklų išdėstymas reaktoriuje ir dangą sudarančių DANV skersmuo

Dangos Nr.	d, cm	T, °C	DANV skersmuo, nm
1	2,0	≤600	nenusėdo
2	4,0	650–750	40–100
3	6,0	850	iki 80
4	9,0	900	~1 μm grafenas
5	12,5	800	~90
6	14,5	600–700	nenusėdo
7	16,0	≤600	nenusėdo

Sintezėje Fe katalizatoriaus pirmtaku panaudojus ferocena, ant šlifuito kvarco padėklų nusėdusio produkto elementinė sudėtis pateikta 3.16 pav.



3.16 pav. kCVD metodu, panaudojant Fe katalizatoriaus pirmtaką ferocena, ant šlifuito kvarco padėklų susintetintų anglinių dangų elementinė sudėtis (w), priklausanti nuo padėties reaktoriuje (d)

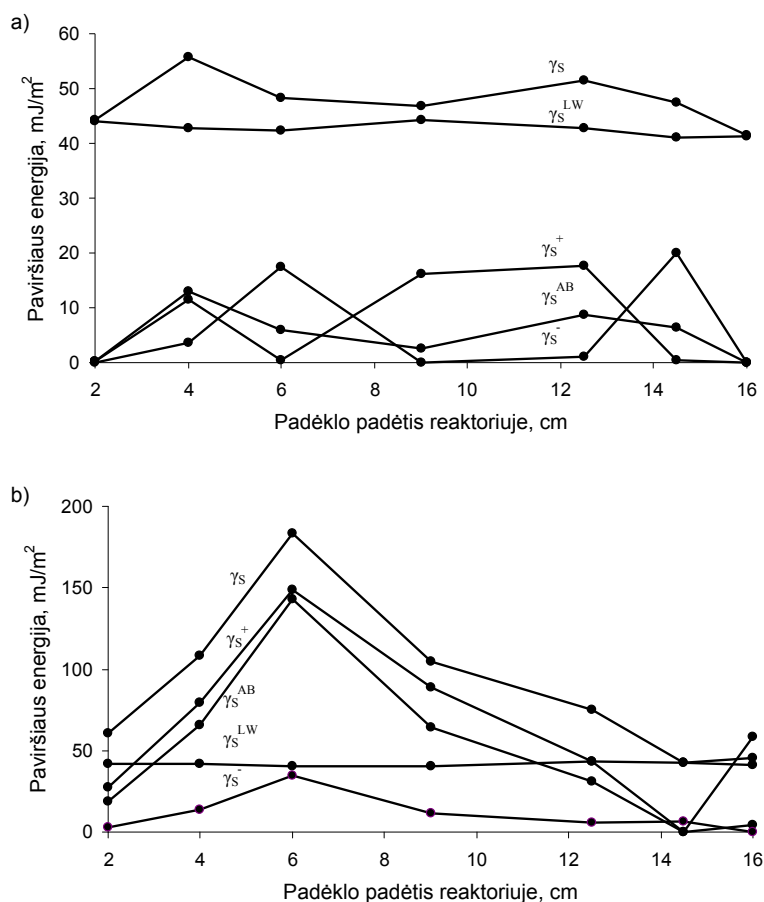
2–6 numeriais pažymėtų dangų (žr. 3.9 lentelę), nusodintų ant šlifuito kvarco padėklų, EDS analizės duomenys rodo, kad produkto didžiąją dalį sudaro C. Jos dalis produkte didėja, didėjant produktą sudarančių anglinių nanostruktūrų vidutiniam skersmeniui. Mėginiuose (pažymėti 2, 3 ir 5 numeriais, žr. 3.9 lentelę), kuriuos sudaro 40–100 nm skersmens DANV, C yra ~69–88 %, anglines korališkasias struktūras sudaro ~90 % C, o dangoje, kurią

sudaro tik Fe kristalų agregatai bei amorfinė anglis, C nustatyta tik ~52 %. Fe pasiskirstymas mėginiuose mažėja, didėjant atstumui d . Daugiausia Fe (13,51 %) aptikta dangoje, nusodintoje ant 2 numeriu pažymėto šlifuoto kvarco padėklo ($d = 4,0$ cm, $T = 650-750$ °C), o mažiausia – 6 numeriu pažymėtoje dangoje (0,21 %). Nagrinėjant susintetinto produkto difraktogramas matome, kad katalizatoriaus priemaišos aptinkamos Fe_3C , Fe_4C ir elementinės Fe pavidalu (3.10 pav. S pad. pažymėta difraktograma). O pasiskirstymas mažėja, didėjant d nuo 4,0 iki 6,0 cm ir toliau didėjant nuo 6,0 iki 14,5 cm pašoka net iki 47,5 %. Mėginiuose EDS metodu registruojamas O, taip pat gali įeiti į DANV adsorbuoto CO_2 ar H_2O sudėtį.

kCVD metodu, sintezėje katalizatoriaus pirmtaku panaudojant ferocena, ant 1–7 šlifuoto kvarco padėklų nusėdusių ir nuo Fe katalizatoriaus priemaišų išvalytų DANV dangų paviršiaus savybės buvo įvertintos nagrinėjant 3.17 pav. pateiktus duomenis. Buvo nustatyta, kad ant šlifuoto kvarco padėklų, susintetintų 40–100 nm skersmens DANV dangų (pažymėtos 2, 3 ir 5, $d = 4,0$, 6,0 ir 12,5 cm, atitinkamai), paviršius yra hidrofobinis ($\theta_A = 147-154^\circ$) ir atitinka kituose literatūros šaltiniuose pateiktus duomenis [68, 255, 256]. Dangų, kurias sudaro anglinės korališkosios struktūros ($d = 9,0$ cm), ir amorfinės anglies bei Fe katalizatoriaus dalelių mišinys ($d = 2,0$ ir 16,0 cm) paviršius yra šiek tiek geriau vilgomas vandeniu. 6 numeriu pažymėtos dangos (sudaro amorfinė anglis ir Fe katalizatoriaus aglomeratai, $d = 14,5$ cm) paviršius ypač blogai drėkinamas vandeniu $\theta_A \approx 154^\circ$. Anglinės dangos geriau vilgomos gliceroliu ($\theta_B \approx 73-160^\circ$) ir puikiai vilgomos 1-bromonaftalenu ($\theta_C \approx 7-22^\circ$). Paveikus šias dangas CCl_4 garais, išmatuotos θ_A ir θ_B reikšmės sumažėja, o θ_C reikšmės padidėja. Manoma, kad dangų paviršius tampa labiau hidrofiliu dėl valymo metu prie DANV ir korališkujų struktūrų paviršiaus prisijungusio Cl. 2 ir 5 numeriais pažymėtų plėvelių paviršius, kurias sudaro 40–100 nm skersmens DANV, išlieka hidrofobinis.

Susintetintų dangų (išdėstytų reaktoriuje $d = 2,0-16,0$ cm) γ_s svyruoja ~41–56 mJ/m² ribose (3.17 a pav.). Dangų, kurias sudaro DANV, γ_s vertės yra didesnės (48–56 mJ/m²) ir atitinka kituose literatūros šaltiniuose pateiktus

duomenis [255]. Taip pat buvo pastebėta, kad didesnės γ_s vertės būdingos dangoms, kurias sudaro mažesnio vidutinio skersmens DANV. Dangu, kurias sudaro korališkosios struktūros, paviršiaus $\gamma_s \approx 47 \text{ mJ/m}^2$ ($d = 9,0 \text{ cm}$) (3.17 a pav.). Paveikus dangas CCl_4 garais, DANV plėvelių (pažymėtos numeriais 2, 3 ir 5, $d = 4,0, 6,0$ ir $12,5 \text{ cm}$, atitinkamai) paviršiaus γ_s vertės padidėja ir svyruoja $75\text{--}183 \text{ mJ/m}^2$ ribose. Korališkujų struktūrų dangu paviršiaus γ_s padidėja iki $\approx 105 \text{ mJ/m}^2$ ($d = 9,0 \text{ cm}$), o amorfinės anglies dangu paviršiaus $\gamma_s < 61 \text{ mJ/m}^2$ ($d = 2,0, 14,5$ ir $16,0 \text{ cm}$) (3.17 b pav.). Visoms dangoms bendra tai, kad apskaičiuotos γ_s^{LW} reikšmės yra panašios ir kinta $40\text{--}44 \text{ mJ/m}^2$ ribose (3.17 a ir b pav.). Susintetintų dangu γ_s^{LW} reikšmės yra didesnės už γ_s^{AB} reikšmes (3.17 a pav.). Remdamiesi šiais duomenimis galime teigti, kad dangu paviršius yra nepolinis. Išvalius DANV ir korališkujų struktūrų dangas (pažymėtos numeriais 2–5, $d = 4,0\text{--}12,5 \text{ cm}$) nuo Fe katalizatoriaus priemaišų, γ_s^{AB} reikšmės žymiai padidėja (3.17 b pav.). Tai rodo, kad Cl prisijungia anglinių nanostruktūrų paviršiuje pakeisdamas dangu paviršių iš nepolinio į polinį. 1, 6 ir 7 numeriais pažymėtų dangu paviršius lieka nepolinis. Palyginus γ_s^- ir γ_s^+ subkomponentų reikšmes matoma, kad susintetintų 90 ir $40\text{--}100 \text{ nm}$ skersmens DANV ir anglinių korališkujų struktūrų dangu paviršiuje (pažymėta 2, 4 ir 5, $d = 4,0, 9,0$ ir $12,5 \text{ cm}$) vyrauja rūgštinės sritys ($\gamma_s^+ > \gamma_s^-$), o dangos, kurią sudaro iki 80 nm skersmens ANV (pažymėta 3*, $d = 6,0 \text{ cm}$), paviršiuje vyrauja bazinės sritys ($\gamma_s^+ < \gamma_s^-$) (3.17 a pav.). 1 ir 7 numeriais pažymėtų dangu paviršiuje yra nedidelė dalis rūgštinių, o 6 numeriu pažymėtos dangos paviršiuje yra bazinių sričių. Išvalius dangas nuo Fe katalizatoriaus priemaišų, paviršiaus rūgštinių sričių kiekis padidėja (išskyrus 6 numeriu pažymėtą dangą). Dangos, kurią sudaro iki 80 nm skersmens ANV (pažymėta 3*, $d = 6,0 \text{ cm}$) paviršiuje yra didžiausias rūgštinių sričių skaičius ($\gamma_s^+ = 148,82 \text{ mJ/m}^2$) (3.17 b pav.).



3.17 pav. ANV dangų, nusodintų ant šlifuito kvarco padėklų, sintezėje panaudojant Fe katalizatoriaus pirmtaką ferocena, paviršiaus energijos priklausomybė nuo dangos padėties reaktoriuje: a) susintetintos; b) išvalytos CCl_4 garais

ANV, susintetinti panaudojant katalizatoriaus pirmtaką ferocena. kCVD sintezėje panaudojant Fe katalizatoriaus pirmtaką ferocena, susintetintas produktas buvo surinktas nuo kvarcinio vamzdžio vidinių sienelių, išvalytas, funkcionalizuotas ir panaudotas dangų gamyboje ant EP ir MgO/PVA pagrindo. SEM analizės duomenimis, nuo kvarcinio vamzdžio sienelių surinktą produktą sudaro 30–70 nm skersmens DANV ir apie 0,5 μm skersmens grafeno plokštelių sancaupos. Gautų dangų išmatuotos θ ir apskaičiuotos bendrosios energijos, laisvosios energijos komponentų ir γ_S^{AB} komponento subkomponentų reikšmės pateiktos 3.10 ir 3.11 lentelėse.

3.10 lentelė. DANV dangų ant EP pagrindo Θ ($^{\circ}$), bendrosios paviršiaus energijos ir paviršiaus laisvosios energijos komponentų ir subkomponentų reikšmės (mJ/m^2). DANV buvo gauti kCVD sintezėje panaudojant feroceną ir surinkti nuo kvarcinio vamzdžio vidinių sienelių.

Dangos žymėjimas	Θ_A	Θ_B	Θ_C	γ_S	γ_S^{LW}	γ_S^{AB}	γ_S^+	γ_S^-
S	48,47	58,49	14,81	45,63	42,94	2,69	37,79	0,05
V	49,69	61,38	18,50	46,94	42,14	4,79	39,09	0,15
VF	53,25	69,47	20,83	54,08	41,55	12,53	42,54	0,92

3.11 lentelė. DANV dangų ant MgO/PVA pagrindo Θ ($^{\circ}$), bendrosios paviršiaus energijos ir paviršiaus laisvosios energijos komponentų ir subkomponentų reikšmės (mJ/m^2). DANV buvo gauti kCVD sintezėje panaudojant feroceną ir surinkti nuo kvarcinio vamzdžio vidinių sienelių.

Dangos žymėjimas	Θ_A	Θ_B	Θ_C	γ_S	γ_S^{LW}	γ_S^{AB}	γ_S^+	γ_S^-
S	147,85	119,83	8,41	55,80	43,93	11,87	6,63	5,31
V	86,90	36,40	16,14	50,99	42,67	8,32	1,97	8,78
VF	12,63	19,40	11,05	61,95	43,59	18,36	46,02	1,83

Gauti rezultatai rodo, kad ant EP pagrindo suformuotų DANV dangų vilgumas įvairiais tirpikliais mažėja, priklausomai nuo cheminio poveikio stiprumo (3.10 lentelė). Ant MgO/PVA pagrindo suformuotų dangų vilgumas poliniais tirpikliais didėja, o vilgant nepoliniu tirpikliu Θ_C reikšmės kinta netolygiai, ANV valant ir funkcionalizuojant. Susintetintų ANV danga yra hidrofobinė. Paveikus dangą sudarančius ANV CCl_4 garais, ji tampa mažiau hidrofobinė, o papildomai funkcionalizavus, danga tampa hidrofilinė. Tai įrodo, kad ANV paviršiuje prisijungia funkcinės grupės (3.11 lentelė). Palyginus su ant šlifuoto kvarco padėklų susintetintų ir išvalytų dangų CAM duomenimis, galime teigti jog MgO/PVA pagrindas neturi įtakos dangos paviršiaus savybėms.

Susintetintų, išvalytų ir išvalytų funkcionalizuotų DANV dangų, suformuotų ant MgO/PVA pagrindo, γ_S , γ_S^{LW} ir γ_S^{AB} vertės yra didesnės nei dangų, suformuotų ant EP pagrindo. Dangos, suformuotos iš susintetintų DANV ant EP pagrindo bendroji paviršiaus energija $\gamma_S \approx 46 \text{ mJ}/\text{m}^2$ ir padidėja

veikiant medžiagą tiek CCl_4 garais, tiek konc. $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ mišiniu. Nėpolinio komponento γ_S^{LW} reikšmės mažėja, o polinio komponento γ_S^{AB} reikšmės didėja valant ir funkcionalizuojant DANV (3.10 lentelė). Dangų, suformuotų ant MgO/PVA pagrindo, γ_S ir γ_S^{AB} reikšmės kinta netolygiai, valant ir funkcionalizuojant medžiagą ($\gamma_S \approx 51\text{--}62 \text{ mJ/m}^2$ ir $\gamma_S^{AB} \approx 8\text{--}18 \text{ mJ/m}^2$). Komponento γ_S^{LW} reikšmės kinta nežymiai – $43\text{--}44 \text{ mJ/m}^2$ ribose (3.11 lentelė). Palyginus ant skirtingo pagrindo suformuotų dangų paviršiaus laisvosios energijos komponentų reikšmes galime teigti, jog jis yra nėpolinis ($\gamma_S^{LW} > \gamma_S^{AB}$). Palyginus γ_S^+ ir γ_S^- subkomponentų santykį matoma, kad visų dangų paviršiuje vyrauja rūgštinės sritys, išskyrus išvalytų DANV dangos, suformuotos ant MgO/PVA pagrindo paviršių, kuriame vyrauja bazinės sritys. Daugiausiai rūgštinių sričių yra dangos paviršiuje, kuri buvo suformuota panaudojant išvalytą funkcionalizuotą medžiagą (anglinių nanodarinių paviršiuje prisijungusios rūgštinės funkcinės grupės buvo nustatytos tiriant medžiagą FT-IR spektroskopijos bei Boehm'o titravimo metodais). Nėpaisant to, suformuotų dangų paviršius išlieka nėpolinis.

DANV dangų paviršiaus savybių kitimas paaiškkinamas tuo, kad valant nuo katalizatoriaus priemaišų, kartu vyksta anglinių nanodarinių chlorinimas, priklausantis nuo chloro poveikiui atvirų vietų skaičiaus. ANV galuose, grafeno plokštelių briaunose bei defektų vietose prisijungę $-\text{Cl}$ funkcinės grupės pasižymi neigiama indukcija ($-I$) ir teigiama mezomerija ($+M$). Esant abiem efektams skirtingos krypties, suminį efektą nulemia indukcinis efektas, todėl $-\text{Cl}$ grupės suminis efektas yra elektronų akceptorinis. Ši funkcinė grupė pritraukia konjuguotos sistemos π elektronus ir taip $\text{C}-\text{Cl}$ ryšys įgyja poliškumo [66, 236]. Vamzdelių paviršiuje padaugėja rūgštinių ir bazinių sričių (tai parodo padidėjusios γ_S^- ir γ_S^+ reikšmės).

Funkcionalizuojant DANV, didelis kiekis funkcinų grupių (karboksi-, hidroksi- ir laktono grupės buvo nustatytos FT-IR ir Boehm'o titravimo metodais) prisijungia ANV atviruose galuose ir defektų vietose pakeisdamos suformuotų dangų paviršiaus savybes. Konjuguotose (aromatinėse) sistemose hidroksi- funkcinės grupės pasižymi $+M > -I$, todėl jos yra elektronų donoriai.

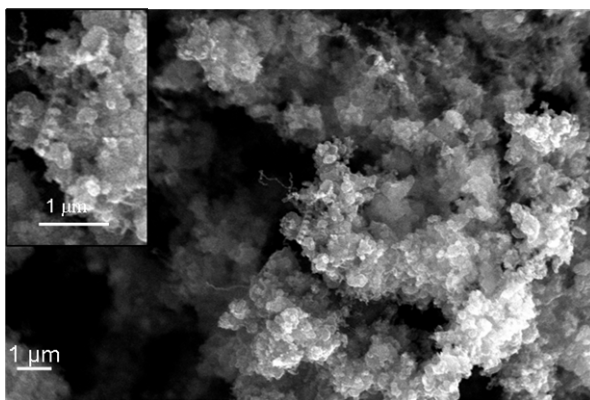
Laktono ir karboksi- funkcinės grupės turi -M ir -I efektą, t. y. pritraukia konjuguotos sistemos π elektronus. Konjuguotos sistemos π elektroninis debesis tampa nesimetriškas [66], dangų paviršiuje atsiranda rūgštinės ir bazinės sritys. Tai parodo nustatytos paviršiaus laisvosios energijos ir jos komponentų reikšmės. Tačiau dangų paviršius išlieka nepolinis su vyraujančiomis rūgštinėmis sritimis.

ANV dangos, susintetintos panaudojant katalizatoriaus pirmtaką pentakarbonilgeležį. Nesudėtingas, tačiau reikalaujantis papildomo Fe katalizatoriaus pirmtako paruošimo, yra kCVD metodas, sintezėje panaudojant Fe katalizatoriaus pirmtaką pentakarbonilgeležį (žr. 2.3.1. sk.). Šiuo metodu ANV dangos ant šlifuoto kvarco padėklų buvo nusodintos 800–990 °C temperatūroje. Gautas produktas buvo ištirtas SEM ir EDS metodais. Sintezės sąlygos, dangas sudarančių ANV morfologija ir elementinė sudėtis pateikta 3.12 lentelėje.

3.12 lentelė. ANV dangų, gautų sintezėje panaudojant Fe katalizatoriaus pirmtaką pentakarbonilgeležį, sintezės sąlygos, morfologija ir elementinė sudėtis

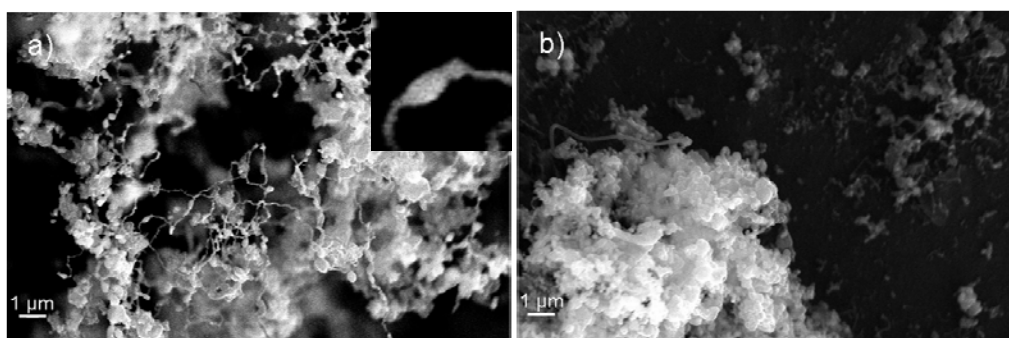
Eil. Nr.	c_k , mol/l	T, °C	v_{CH_4} , ml/min	t, min	V_k , ml	ANV skersmuo, nm	Priemaišos	EDS, %		
								C	O	Fe
1	2,5	800	60	120	1,6	20-90	grafenas	79,61	6,09	14,30
2	1,5	800	60	60	0,8	20-90	grafenas	59,94	3,00	37,06
3	7,6	900	60	60	0,8	<80	nėra	77,08	2,12	20,81
4	3,8	900	60	60	0,8	<180	nėra	82,69	2,99	14,32
5	0,8	920	60	60	0,8	165	nėra	78,25	2,49	18,81
6	7,6	920	60	30	0,4	pavieniai	grafenas	78,56	4,95	16,49
7	1,1	970	80	30	0,4	40-210	nėra	70,07	6,72	23,21
8	7,6	970	60	30	0,4	40/140	nėra	66,92	1,99	31,09
9	1,1	990	80	30	0,4	20	nėra	88,11	5,35	6,54

Ant šlifuoto kvarco padėklų suformuotų dangų SEM nuotraukos pateiktos 3.18–3.22 pav. Nagrinėdami jas pastebime, kad nepriklausomai nuo panaudoto pentakarbonilgeležies tirpalo toluene koncentracijos, 800 °C temperatūroje susiformuoja dangos, sudarytos iš iki 0,5 μ m skersmens įvairių anglinių struktūrų mišinio (3.18 pav.). 3.18 pav. įklijoje matomi pavieniai, įvairių formų, 20–90 nm skersmens DANV ir grafeno plokštelės.



3.18 pav. Dangos, nusodintos 800 °C temperatūroje, panaudojant Fe katalizatoriaus pirmtaką pentakarbonilgeležį, SEM nuotrauka (įklijoje matomas padidintas vaizdas)

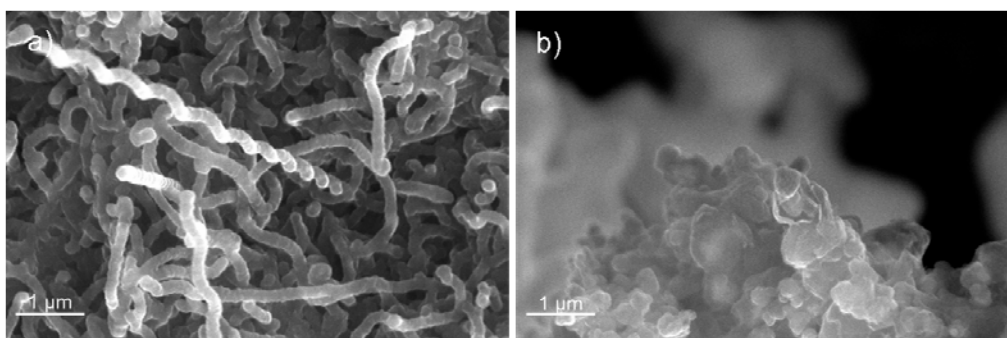
Vykiant kCVD sintezę 900 °C temperatūroje ir panaudojus 7,6 mol/l koncentracijos katalizatoriaus pirmtako tirpalą, ant šlifuoto kvarco padėklų nusėdo juoda, matinė, ilgų 60–80 nm skersmens DANV plėvelė (3.19 a pav.). SEM nuotraukoje gerai matomi DANV išlinkiai ir sustorėjimai (3.19 a pav. įklija). Tomis pačiomis sąlygomis atliekant sintezę ir panaudojus 3,8 mol/l koncentracijos pentakarbonilgeležies toluene tirpalą, ant šlifuoto kvarco padėklo susiformuoja danga, kurios paviršiuje matomi ANV augimo židiniai ir pavienės susipynusių iki 180 nm skersmens anglinių vamzdelių salos (3.19 b pav.).



3.19 pav. Dangų, nusodintų 900 °C temperatūroje, panaudojant Fe katalizatoriaus pirmtaką pentakarbonilgeležį, SEM nuotraukos. Pentakarbonilgeležies koncentracija toluene: a) 7,6 mol/l; b) 3,8 mol/l.

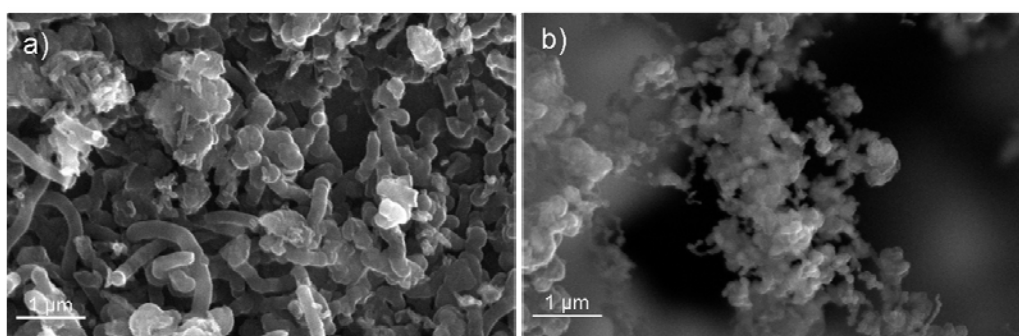
920 °C temperatūroje, kCVD sintezėje panaudojus 0,8 mol/l koncentracijos katalizatoriaus pirmtako tirpalą, ant šlifuoto kvarco padėklo

susiformuoja danga, sudaryta iš susipynusių vienodo skersmens (165 nm) anglinių vamzdelių (3.20 a pav.). Padidinus pentakarbonilgeležies toluene tirpalo koncentraciją iki 7,6 mol/l, ant šlifuoto kvarco padėklo susiformuoja juoda danga, kurią sudaro iki 4 μm skersmens įvairių formų grafeno plokštelių sankaupos (3.20 b pav.).



3.20 pav. Dangu, nusodintų 920 °C temperatūroje, panaudojus Fe katalizatoriaus pirmtaką pentakarbonilgeležį, SEM nuotraukos. Pentakarbonilgeležies koncentracija toluene: a) 0,8 mol/l; b) 7,6 mol/l.

Padidinus sintezės temperatūrą iki 970 °C ir panaudojus 1,1 mol/l koncentracijos pentakarbonilgeležies toluene tirpalą, šlifuoto kvarco padėklas pasidengia trapia, juoda danga, sudaryta iš trumpų, 40–210 nm skersmens DANV mišinio (3.21 a pav.).

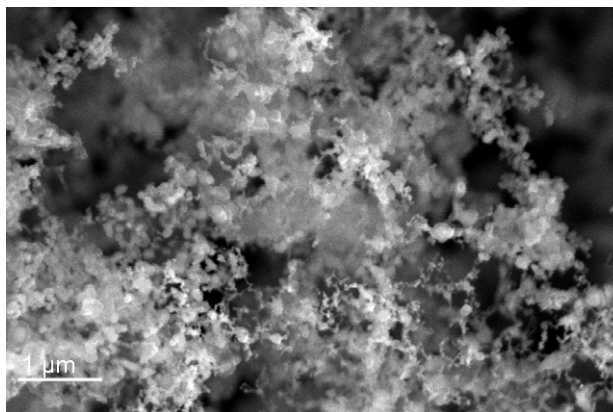


3.21 pav. Dangu, nusodintų 970 °C temperatūroje, panaudojant Fe katalizatoriaus pirmtaką pentakarbonilgeležį, SEM nuotraukos. Pentakarbonilgeležies toluene tirpalo koncentracija: b) 1,1 mol/l; d) 7,6 mol/l.

Tomis pačiomis sintezės sąlygomis, didesnės koncentracijos (7,6 mol/l) katalizatoriaus pirmtako tirpalo panaudojimas, paskatina ilgų ir plonų ANV

susidarymą. 3.21 b pav. SEM nuotraukoje matoma, kad dangą sudarantys vamzdeliai turi sustorėjimų, dėl kurių jų skersmuo svyruoja nuo 40 iki 140 nm.

Atliekant sintezę 990 °C temperatūroje ir panaudojant 1,1 mol/l koncentracijos pentakarbonilgeležies toluene tirpalą, šlifuoto kvarco padėklas pasidengia iki 20 nm skersmens, turinčių sustorėjimų ANV plėvele (3.22 pav.).



3.22 pav. Dangos, nusodintos 990 °C temperatūroje, panaudojus Fe katalizatoriaus pirmtaką pentakarbonilgeleži, SEM nuotrauka. Pentakarbonilgeležies toluene koncentracija 1,1 mol/l.

Palyginus SEM duomenis galima pasakyti, kad nepriklausomai nuo katalizatoriaus tirpalo koncentracijos, 800 °C temperatūroje susidaro įvairių anglinių nanostruktūrų mišinys. Keliant sintezės temperatūrą, produkte daugėja anglinių vamzdelinių struktūrų ir mažėja grafeno plokštelių kiekis. DANV vidutinis skersmuo didėja, keliant sintezės temperatūrą iki 970 °C ir toliau didinant iki 990 °C – sumažėja. Pastebėta, kad esant didesnei pentakarbonilgeležies tirpalo koncentracijai toluene, sintezėje užauga mažesnio skersmens DANV. Manoma, kad didesnio skersmens DANV susidarymui įtakos turi didesnis tolueno kiekio įvedimas į reaktorių sintezės metu.

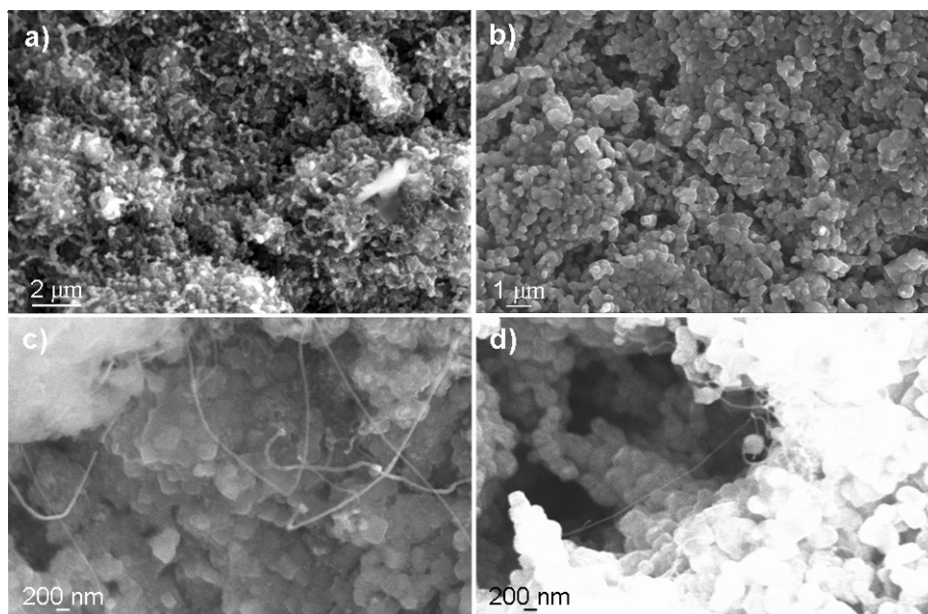
Sintezėje, panaudojant katalizatoriaus pirmtaką pentakarbonilgeleži, ant šlifuoto kvarco padėklų nusodintų dangų mėginiai buvo ištirti EDS metodu (duomenys pateikti 3.12 lentelėje). Elementinė analizė parodė, kad didžiąją produkto dalį sudaro C (~60–88 %). Jos pasiskirstymas priklauso nuo dangas sudarančių ANV vidutinio skersmens. Buvo pastebėta, kad didėjant vidutiniam

vamzdelių skersmeniui C kiekis padidėja (išskyrus 20 nm skersmens DANV dangą, čia C sudaro 88 %). EDS analizės duomenimis O mėginiuose pasiskirsto nevienodai. Priklausomai nuo sintezėje naudojamo CH₄ dujų srauto greičio, dangas sudarantys DANV O sudėtyje turi ~2–7 %. Mažesnis O kiekis buvo nustatytas mėginiuose, susintetintuose esant $v_{CH_4} = 60$ ml/min (apie 2–5 %), o didesnis – $v_{CH_4} = 80$ ml/min (5–7 %). Manoma, kad EDS analizėje registruojamas O gali įeiti į adsorbuoto H₂O ar CO₂ sudėtį. Nagrinėjant 3.12 lentelėje pateiktus duomenis buvo nustatyta, kad tiriamuosiuose mėginiuose Fe sudaro 6–37 %. Jos kiekis priklauso nuo dangą sudarančių anglinių vamzdelių skersmens pasiskirstymo. Buvo pastebėta, kad kuo platesnis anglinių vamzdelių skersmens pasiskirstymas dangoje, tuo daugiau Fe registruojama.

Remiantis gautais dangų tyrimų rezultatais galima teigti, kad sintezėje panaudojant Fe katalizatoriaus pirmtaką pentakarbonilgeležį, optimaliausios sąlygos ant šlifuočių kvarco padėklų nusodinti nedaug anglinių ir katalizatoriaus priemaišų turinčias, iki 100 nm skersmens DANV dangas yra: $c_k = 1,1$ mol/l, $T = 990$ °C, $v_{CH_4} = 80$ ml/min, $t = 30$ min, $V_k = 0,4$ ml ir $c_k = 7,6$ mol/l, $T = 900$ °C, $v_{CH_4} = 60$ ml/min, $t = 60$ min, $V_k = 0,8$ ml.

ANV dangos ant MgO pagrindo susintetintos panaudojant katalizatorių pirmtakus Fe, Co ir Ni ftalatus ir miristatus. Anglinių dangų, susintetintų ant MgO pagrindo, išotinto MeC₆H₄(COO)₂ ir Me(CH₃(CH₂)₁₂CO₂)₂, morfologija buvo iširta nagrinėjant SEM nuotraukas. Plačiau sintezės sąlygos aprašytos 2.3.1. sk.

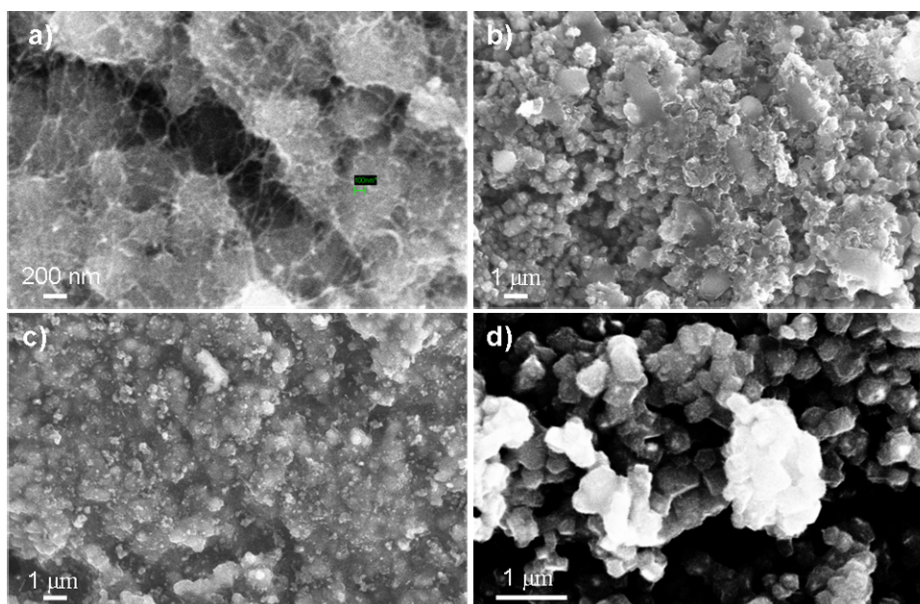
Buvo pastebėta, kad sintezėje kCVD metodu, panaudojus Fe katalizatorių, susidariusių dangų morfologija labai priklauso nuo jo pirmtako ir papildomai naudojamo (NH₄)₆Mo₇O₂₄ priedo (3.23 pav.). Išotinus MgO pagrindą FeC₆H₄(COO)₂, sintezėje susiformuoja anglinė danga, sudaryta iš trumpų ANV, padengtų storu amorfinės anglies sluoksniu, kuris apsunkina vamzdelių skersmens nustatymą (3.23 a pav.). Buvo pastebėta, kad pagrindą papildomai išotinus (NH₄)₆Mo₇O₂₄ priedu, sintezėje ANV nesusidaro. Manoma, kad MgO paviršius padengiamas anglinėmis korališkosiomis struktūromis (3.23 b pav.).



3.23 pav. SEM nuotraukos anglinių dangų, susintetintų ant MgO pagrindo, išotinto Fe katalizatoriaus pirmtakais: a) $\text{FeC}_6\text{H}_4(\text{COO})_2$; b) $\text{FeC}_6\text{H}_4(\text{COO})_2$ su $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ priedu; c) $\text{Fe}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}_2)_2$; d) $\text{Fe}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}_2)_2$ su $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ priedu

Sintezėje panaudojant katalizatoriaus pirmtaką $\text{Fe}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}_2)_2$, susiformuoja danga, kurią sudaro grafeno plokštelės ir amorfinė anglis. Nagrinėjant 3.23 c pav. pateiktą SEM nuotrauką, matome ~10–30 nm skersmens ir virš 3 μm ilgio pavienius ANV. $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ priedas sumažina ANV kiekį mėginyje. Be to, sumažėja ANV skersmuo iki ~10 nm (3.23 d pav.).

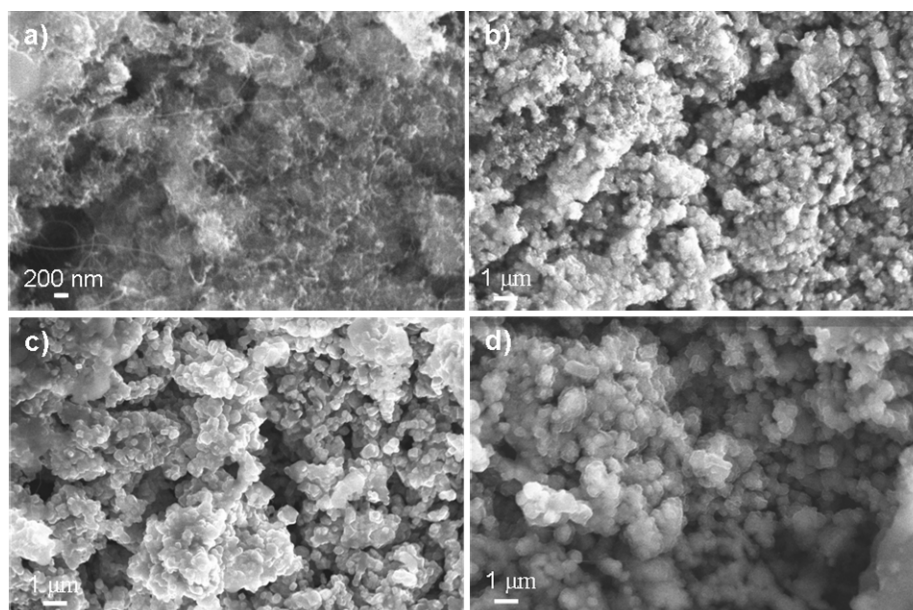
Co katalizatoriaus pirmtakų prigimtis ir $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ priedas taip pat veikia anglinių struktūrų formavimąsi (3.24 pav.). Sintezėje panaudojant MgO pagrindą išotintą $\text{CoC}_6\text{H}_4(\text{COO})_2$, susiformavusią dangą sudaro ~5–10 nm skersmens ir kelių šimtų nm ilgio, vietomis tankiai susipynusių ANV tinklas (3.24 a pav.). Sintezėje naudojant $\text{Co}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}_2)_2$ išotintą MgO pagrindą, susidaro smulkiastruktūrinės amorfinės anglies danga (3.24 c pav.). $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ priedas tiek miristatiniuose, tiek ftalatiniuose Co junginiuose stabdo ANV susidarymą (3.24 b ir c pav.). 3.24 b pav. SEM nuotraukoje matome dangą, sudarytą iš ~200 nm skersmens anglinių struktūrų mišinio.



3.24 pav. SEM nuotraukos anglinių dangų, susintetintų ant MgO pagrindo, išotinto Co katalizatoriaus pirmtakais: a) $\text{CoC}_6\text{H}_4(\text{COO})_2$; b) $\text{CoC}_6\text{H}_4(\text{COO})_2$ su $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ priedu; c) $\text{Co}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}_2)_2$; d) $\text{Co}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}_2)_2$ su $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ priedu

3.25 pav. pavaizduotos dangos, susidariusios ant MgO pagrindo, išotinto Ni katalizatoriaus pirmtakais. Jų morfologija panaši į dangų, susintetintų panaudojant Co katalizatoriaus pirmtakus. Sintezėje panaudojant $\text{NiC}_6\text{H}_4(\text{COO})_2$ pirmtaką, susiformuoja padengtų amorfinės anglimi, tankiai susipynusių, ~10 nm skersmens ANV danga (3.25 a pav.). Sintezėje panaudojant katalizatoriaus pirmtaką $\text{Ni}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}_2)_2$ (3.25 c pav.) bei Ni junginius su $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ priedu (3.25 b ir d pav.) – skatinamas korališkųjų struktūrų ir amorfinės anglies susidarymas.

Apibendrinant gautus duomenis galima pasakyti, kad $\text{MeC}_6\text{H}_4(\text{COO})_2$ yra palankesni katalizatoriaus pirmtakai ANV susidarymui, palyginti su $\text{Me}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}_2)_2$. Eksperimento sąlygomis, dangų ant MgO susidarymui optimaliausias yra $\text{CoC}_6\text{H}_4(\text{COO})_2$ ir $\text{NiC}_6\text{H}_4(\text{COO})_2$ panaudojimas. Verta pastebėti, kad sintezėje naudojamas $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ priedas, stabdo ANV formavimąsi, nepriklausomai nuo naudojamo katalizatoriaus pirmtako. Visoms susidariusioms ANV dangoms būdingas didelis anglinių priemaišų kiekis (SEM), kuris gali apsunkinti jų pritaikymą įvairiose srityse.



3.25 pav. SEM nuotraukos anglinių dangų, susintetintų ant MgO pagrindo, įsotinto Ni katalizatoriaus pirmtakais: a) $\text{NiC}_6\text{H}_4(\text{COO})_2$; b) $\text{NiC}_6\text{H}_4(\text{COO})_2$ su $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ priedu; c) $\text{Ni}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}_2)_2$; d) $\text{Ni}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}_2)_2$ su $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ priedu

ANV sintezėje naudojami katalizatoriaus pirmtakai CoC_2O_4 ir NiC_2O_4 . kCVD metodu, sintezėje panaudojant katalizatoriaus pirmtakus CoC_2O_4 ir NiC_2O_4 , susintetintas produktas buvo panaudotas dangų ant MgO/PVA pagrindo gamyboje. Siekiant ištirti dangų paviršiaus savybes, jos buvo perkeltos ant EP pagrindo (sintezė ir dangų gamyba plačiau aprašyta 2.3.1. ir 2.5.1. sk.). Atlikus CAM ir pritaikius rūgščių/bazių (van Oss) metodą buvo nustatytos dangų θ , bendrosios paviršiaus energijos ir laisvosios paviršiaus energijos komponentų ir subkomponentų reikšmės. Jos pateiktos 3.13 lentelėje.

Nagrinėdami lentelėje pateiktus duomenis matome, kad ant Co katalizatoriaus (3 sintezė) užaugusių anglinių struktūrų dangų paviršius yra gerai drėkinamas vandeniu ir 1-bromonaftalenu, blogiau vilgomas gliceroliu. Šios dangos paviršius yra hidrofilišnis. Ant Ni katalizatoriaus 760 °C temperatūroje (4 sintezė) susintetintų anglinių struktūrų dangos paviršius yra hidrofobinis ($\theta_A = 72,49^\circ$), šiek tiek geriau vilgomas gliceroliu ir gerai vilgomas 1-bromonaftalenu. Buvo pastebėta, kad didėjant sintezės temperatūrai, ant Ni susintetintų anglinių struktūrų (4–6 sintezė) dangų

paviršius tampa labiau hidrofiliniu. Šios dangos blogai vilgomos gliceroliu, kai tuo tarpu vilgymas nepoliniu tirpikliu išlieka puikus.

3.13 lentelė. Anglinių dangų ant EP pagrindo θ ($^{\circ}$), bendrosios paviršiaus energijos ir paviršiaus laisvosios energijos komponentų ir subkomponentų reikšmės (mJ/m^2). Anglinės struktūros buvo susintetintos CVD metodu panaudojant MeC_2O_4 .

Sintezės Nr.	θ_A	θ_B	θ_C	γ_S	γ_S^{LW}	γ_S^{AB}	γ_S^+	γ_S^-
3	27,61	74,20	34,86	74,27	36,77	37,50	3,58	98,20
4	72,49	65,68	25,56	41,54	40,07	1,46	0,05	10,86
5	57,14	71,35	39,46	42,20	34,77	7,43	0,35	38,97
6	42,79	57,54	33,83	37,66	37,17	0,00	0,00	46,20

1 ir 2 mėginiuose anglinių struktūrų nesusidarė.

3 sintezėje gautų anglinių struktūrų dangos bendroji paviršiaus energija yra aukšta ($\gamma_S = 74,27 \text{ mJ}/\text{m}^2$) palyginti su 4–6 dangų γ_S , kurių reikšmės svyruoja $\sim 38\text{--}42 \text{ mJ}/\text{m}^2$ ribose. Palyginus γ_S^{LW} ir γ_S^{AB} reikšmes matyti, kad anglinių struktūrų, susintetintų ant Ni katalizatoriaus, dangų paviršius yra nepolinis (4–6 sintezė). $\gamma_S^+ < \gamma_S^-$ reikšmės parodo, kad dangų paviršiuje vyrauja elektronų-donorinės sritys. Dangų, suformuotų iš anglinių darinių susintetintų ant Co katalizatoriaus, paviršius yra polinis ($\gamma_S^{LW} < \gamma_S^{AB}$) su vyraujančiomis bazinėmis sritimis ($\gamma_S^- = 98,20 \text{ mJ}/\text{m}^2$). Remiantis gautais rezultatais galime teigti, kad sintezėje panaudojant katalizatoriaus pirmtakus MeC_2O_4 , gautų anglinių struktūrų paviršius valant su konc. HNO_3 yra chemiškai modifikuojamas. Manoma, kad DANV paviršiuje prisijungia nedidelis kiekis deguoninių funkcinių grupių (sprendžiama remiantis literatūros šaltiniais [60, 90–92]). Šios funkcinės grupės, pasižymėdamos elektronų donorinėmis ar akceptorinėmis savybėmis, paduoda ar pritraukia konjuguotos sistemos π elektronus [66]. Taip konjuguotos sistemos π elektroninis debesis tampa nesimetriškas. Dangų paviršiuje atsiranda rūgštinės ir bazinės sritys. Manoma, kad didelėms γ_S^- reikšmėms ir 3 dangos paviršiaus poliškumui įtakos turėjo SDS priemaišos.

Apibendrinant anglinių dangų tyrimų rezultatus, galima pasakyti, kad DANV dangos buvo pagamintos kCVD metodu (ant šlifuito kvarco ir MgO

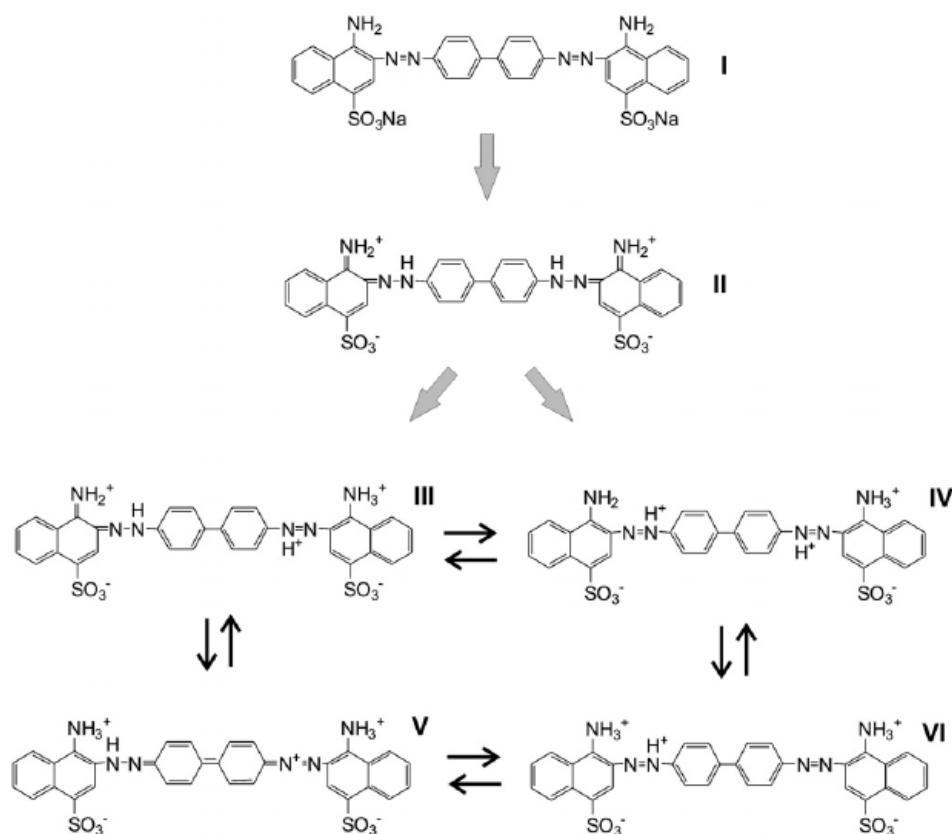
padėklų) ir suformuotos panaudojant medžiagos vandenines suspensijas ant skirtingomis savybėmis pasižyminčių pagrindų (MgO/PVA ir EP). Nagrinėjant SEM nuotraukas, buvo ištirta ant šlifuoto kvarco padėklų nusėdusių anglinių dangų morfologija ir nustatyta, kad DANV dangų susidarymas priklauso nuo kCVD sintezės parametrų. Tyrimas atskleidė, kad DANV ant šlifuoto kvarco padėklų užauga ~700–850 °C temperatūroje (d = 4,0, 6,0 ir 12,5 cm), sintezėje panaudojant katalizatoriaus pirmtaką feroceną. Taip pat buvo pastebėta, kad palaipsniui didėjant sintezės temperatūrai, didėja vidutinis nanometrinių struktūrų skersmuo. CAM parodė, kad susintetintų ant šlifuoto kvarco padėklų DANV dangų paviršius yra hidrofobinis, o išvalius CCl₄ garais įgyja poliškumą. Ant šlifuoto kvarco padėklų susintetintų DANV dangų, kCVD sintezėje panaudojant katalizatoriaus pirmtaką feroceną, paviršius yra nepolinis su vyraujančiomis rūgštinėmis sritimis. Paviršiaus bendrosios energijos reikšmės svyruoja 48–56 mJ/m² ribose. Išvalius gautas dangas CCl₄ garais, padidėja paviršiaus bendroji energija, paviršiaus poliškumas ir rūgštinių sričių kiekis. kCVD sintezėje panaudojant Fe katalizatoriaus pirmtaką pentakarbonilgeležį, DANV dangos ant šlifuoto kvarco padėklų susiformuoja 800–990 °C temperatūroje. Nagrinėjant SEM nuotraukas buvo nustatyta, kad didėjant sintezės temperatūrai, produkte daugėja anglinių vamzdelinių struktūrų ir mažėja anglinių priemaišų kiekis. DANV vidutinis skersmuo didėja keliant sintezės temperatūrą iki 970 °C ir toliau didinant iki 990 °C – sumažėja. Atlikti tyrimai parodė, kad didesnio skersmens DANV susidarymą veikia didesnis tolueno kiekio įvedimas į reaktorių sintezės metu. SEM metodu buvo nustatyta, kad DANV dangos susiformuoja ant MgO pagrindo įsotinto Fe, Co ir Ni katalizatoriaus pirmtakais MeC₆H₄(COO)₂. Pastebėta, kad kCVD sintezėje naudojamas molibdeno priedas stabdo ANV formavimąsi. DANV dangos, suformuotos ant MgO/PVA ir EP pagrindo iš vandeninių suspensijų, pasižymi hidrofobinėmis savybėmis. Jų paviršius yra nepolinis su nedideliu rūgštinių sričių kiekiu (nustatyta CAM ir pritaikius van Oss metodą). Paveikus ANV CCl₄ garais, dangų paviršiuje rūgštinių sričių padaugėja, tačiau jis išlieka nepolinis. Funkcionalizuotų ANV dangų paviršius taip pat nepolinis, tačiau dėl

vamzdelių paviršiuje prisijungusių deguoninių funkcinių grupių (hidroksi-, karboksi- ir laktono) tampa hidrofiliniu su dideliu rūgštinių sričių kiekiu. Ištyrus DANV dangų (medžiaga buvo susintetinta kCVD sintezėje panaudojant Ni katalizatoriaus pirmtaką NiC_2O_4) ant EP pagrindo paviršių buvo nustatyta, kad jis yra nepolinis su vyraujančiomis bazinėmis sritimis. Dangų, suformuotų iš anglinių nanostruktūrų susintetintų panaudojant CoC_2O_4 , paviršius yra hidrofilinis, polinis su ypač dideliu bazinių sričių kiekiu. Manoma, kad šiems tyrimų rezultatams įtakos turėjo SDS priemaišos.

3.2.2. Grafito oksido ir Kongo raudonojo molekulių sąveikos bei nanokompozitinių dangų tyrimas

3.2.2.1. Grafito oksido ir Kongo raudonojo molekulių sąveikos tyrimas

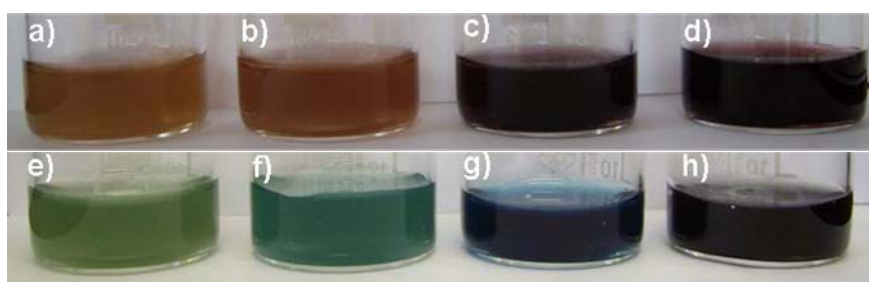
CR yra azo dažų grupės atstovas, turintis dvi chromoforines $-\text{N}=\text{N}-$ grupes, jungiančias benzeno ir naftaleno žiedus, bei auksochromus $-\text{NH}_2$ ir $-\text{SO}_3^-$ (tirpale).



3.26 pav. CR molekulės struktūra ir galimi tautomerai

Esant $\text{pH} > 5,2$ tirpale dominuoja I struktūros dažo molekulės (raudonas tirpalas), o esant $\text{pH} < 3$ pagrindinė forma tirpale yra II (mėlynas tirpalas) (3.26 pav.). Dėl amonio-azonio tautomerijos, rūgštiniame tirpale atsiranda III–VI pažymėti dažo tautomerai [258]. Esant didelei CR koncentracijai arba mažam pH vandeniniame tirpale, susidaro įvairios formos ir dydžio molekulių agregatai, sutvirtinti nekovolentine π - π sąveika tarp aromatinių žiedų. Gaminant GO/CR/PC dangas ir GO/CR plėveles tikimasi, kad sąveikaujant GO ir CR molekulėms susidarys „sumuštinio tipo“ struktūros, stabilizuotos aromatinių žiedų π - π elektronų sąveikos. Manoma, kad CR dažo priedas turėtų padidinti GO plėvelių patvarumą [257].

600 ir 1200 nm storio dangų ant PC membraninio filtro gamybai buvo paruoštos GO ir CR vandeninės suspensijos pagal 2.4.2. sk. aprašytą metodiką (2.1 lentelė). Jų nuotraukos pateiktos 3.27 pav.



3.27 pav. Vandeninių GO–CR suspensijų spalvos pokyčiai: viršuje (a–d) – nepaveikti ultragarsu mėginiai; apačioje (e–h) – 1 h veikti ultragarsu mėginiai. GO koncentracija $1,5 \times 10^{-4}$ g/ml, CR koncentracija: a) ir e) 5×10^{-6} mol/l; b) ir f) 1×10^{-5} mol/l; c) ir g) 5×10^{-5} mol/l; d) ir h) 1×10^{-4} mol/l.

Viršuje (a–d) matome įpylus atitinkamą kiekį CR dažo nepaveiktų ultragarsu, o apačioje (e–h) – 1 h veikto ultragarsu mėginių nuotraukas. Tiesioginės sąveikos tarp GO ir CR įrodymas yra vandeninės suspensijos spalvos pasikeitimas. Priklausomai nuo medžiagų santykio (žr. 2.1 lentelę), įpylus CR dažo, nepaveiktų ultragarsu suspensijų spalva varijuoja nuo šviesiai rudos iki vyšninės (3.27 a–d pav.). Paveikus 1 h ultragarsu, mišinių spalva varijuoja nuo žaliai rudos, per mėlyną iki tamsiai vyšninės (3.27 e–h pav.). Spalvos pasikeitimas įvyksta apie 50-tą veikimo ultragarsu minutę. Pastebėta,

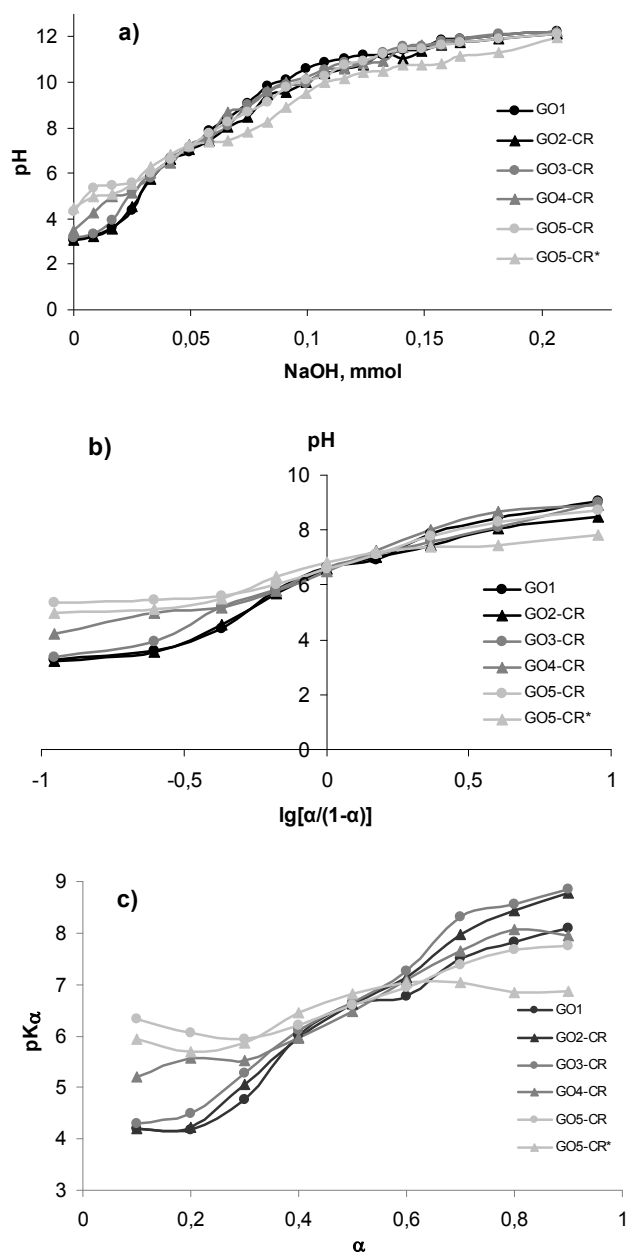
kad lygiai taip pat pasikeičia suspensijų spalva, jei įpylus atitinkamą kiekį CR dažo paliekame stovėti 2 paroms. Remiantis šiais pastebėjimais galime teigti, kad poveikis ultragarsu paspartina GO ir CR sąveiką.

pH potenciometrinis titravimas Hendersono-Hasselbalcho metodu.

Dangų ant PC membraninio filtro gamybai paruoštos vandeninės suspensijos buvo iširtos potenciometriškai titruojant Hendersono-Hasselbalcho metodu (metodika aprašyta 2.6. sk.). Nusistovėjus jonizacijos pusiausvyrai GO ir GO-CR vandeniniuose mišiniuose, buvo užrašyti pH-metro rodmenys ir nubrėžta potenciometrinio titravimo kreivė – pH priklausomybė nuo įvesto šarmo kiekio (3.28 a pav.). Remiantis 3.28 a pav. pavaizduotais grafikais buvo nustatytas kiekvieno mėginio visiško neutralizavimo (ekvivalentinis) taškas, apskaičiuoti polirūgšties α kiekvienam potenciometrinės kreivės taškui ir nubrėžtos priklausomybės Hendersono ir Hasselbalcho lygties koordinatėse (3.28 b pav.) [235]. Išnagrinėjus grafikus buvo nustatyta kiekvieno polirūgšties mėginio pK_a (taškas, kuriame tiesė kerta ordinačių ašį) ir Hendersono-Hasselbalcho lygties koeficientas (n) (apskaičiavus tiesės polinkio kampo tangentą). Gauti rezultatai pateikti 3.14 lentelėje. Remiantis pK_a reikšmėmis buvo sprendžiama apie rūgšties stiprumą [237]. Iš gautų duomenų matome, kad visi mėginiai yra silpnos rūgštys. pK_a reikšmės palaipsniui nežymiai padidėja, didėjant CR kiekiui mišinyje (išskyrus GO5-CR* mėginį, kuris nebuvo paveiktas ultragarsu), kas reiškia, kad jonizacija yra apsunkinama. Ultragarsu nepaveikto mėginio nedidelis pK_a vertės sumažėjimas gali vykti dėl tiesioginės OH^- jonų ir neadsorbuotų CR molekulių sąveikos tirpale.

3.14 lentelė. GO ir GO-CR mišinių n ir pK_a vertės

Mišinio žymėjimas	n	pK_a
GO1	3,44	6,22
GO2-CR	3,84	6,49
GO3-CR	3,83	6,65
GO4-CR	2,78	6,61
GO5-CR	2,04	6,77
GO5-CR*	1,74	6,51



3.28 pav. Pavaizduotos: a) potenciometrinio titravimo kreivės; b) potenciometrinio titravimo duomenys Hendersono-Hasselbalcho lygties koordinatėse $\text{pH}-\lg[\alpha/(1-\alpha)]$; c) polirūgšties pK_α priklausomybė nuo α

Jei mėginių pK_α reikšmės skiriasi nežymiai, tai koeficientas n , apibūdinantis GO paviršiuje esančių gretimų funkcinių grupių elektrosatinę sąveiką, kinta intervale nuo 3,84 iki 1,74. GO ir GO-CR mišinio vandeniniame tirpale n reikšmės yra didesnės už vieneta, ir tai parodo esant GO paviršiaus funkcinių grupių didelę elektrosatinę stūmą [241]. GO1 suspensijos n vertė yra 3,44, kuri atspindi gana sudėtingą junginio, turinčio sunkiai prieinamose

vietose funkcinių grupių, struktūrą. Nedidelis CR kiekis (GO2-CR ir GO3-CR mėginuose) dar labiau sumažina OH^- priėjimą prie aktyvių sričių. Didesni CR kiekiai (GO4-CR, GO5-CR ir GO5-CR* mėginuose) sumažina n vertes. Manoma, kad šis sumažėjimas susijęs su tiesiogine sąveika tarp OH^- jonų ir neadsorbuotų CR molekulių tirpale.

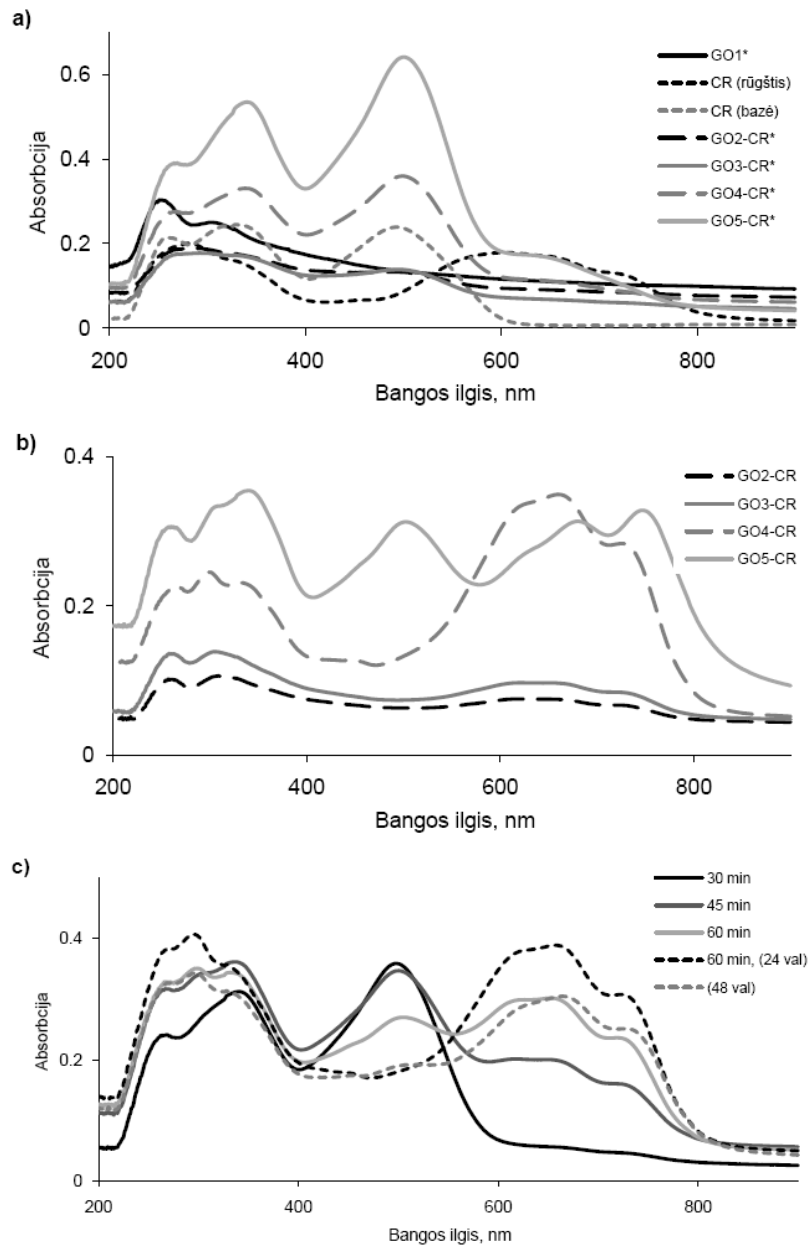
Pasinaudojus duomenimis apskaičiuotais iš 2.5 lygties, buvo nubrėžta grafinė pK_a priklausomybė nuo α (3.28 c pav.). Šios kreivės suteikia papildomos informacijos apie koloidinių dalelių struktūrą. Nukrypimas nuo tiesės tradiciškai interpretuojamas kaip konformacijų perėjimai jonizacijos metu [242]. GO1 mėginio pK_a priklausomybės nuo α kreivės forma gali būti paaiškinta GO lakštų mažais konformaciniais perėjimais vykstant jonizacijai. Pagal kreivių pobūdį, galime spręsti, kad maži CR dažo kiekiai suspensijoje šį procesą paveikia nežymiai. Žymūs pasikeitimai matomi jau jonizacijos proceso pradžioje, mėginuose su didesniu CR kiekiu (GO4-CR, GO5-CR ir GO5-CR*). Didžiausi nukrypimai nuo tiesės nustatyti mišinyje su didžiausiu CR kiekiu. Vadinasi, jonizacijos metu vyksta didžiausi koloidinių dalelių struktūriniai pokyčiai.

Remiantis šiais duomenimis, galima daryti išvadą, kad CR molekulės adsorbuotos ant GO paviršiaus apsunkina OH^- jonų priėjimą prie rūgštinių funkcinių grupių, esančių GO lakštų viduje. Funkcinių grupių elektrostatinė stūma yra pakankamai aukšta. GO dalelių su adsorbuotomis CR molekulėmis jonizacija sukelia žymių pasikeitimų jų konformacijoje. Potenciometrinis titravimas neleidžia detaliau ištirti rūgštinių funkcinių grupių prigimties. Siekiant gauti tikslesnės informacijos apie GO struktūrą ir sąveiką su CR molekulėmis buvo naudojami papildomi analizės metodai.

UV-Vis spektroskopija. UV-Vis spektroskopijos metodas suteikia informacijos apie GO sąveiką su CR molekulėmis. GO, CR ir GO-CR vandeninių mišinių UV-Vis spektrai pateikti 3.29 pav. (GO-CR vandeninių mišinių sudėtis pateikta 2.1 lentelėje). Nagrinėjant nepaveiktų ultragarsu mėginių UV-Vis spektrus (3.29 a pav.) matome, kad GO1* UV-Vis spektre yra būdingos dvi sugerties juostos ties: 240 nm (priskiriama aromatinių C=C ryšių

$\pi \rightarrow \pi^*$ elektroniniams šuoliams) ir 305 nm (priskiriama C=O ryšio $n \rightarrow \pi^*$ elektroniniams šuoliams). Dėl konjugacijos tarp π elektronų ir laisvų elektronų porų, sugerties juosta būdinga aromatinių C=C ryšių $\pi \rightarrow \pi^*$ elektroniniams šuoliams dalinai uždengia ilgabangę mažo intensyvumo $n \rightarrow \pi^*$ sugertį [36, 253, 254]. CR bazinio vandeninio tirpalo UV-Vis spektre, UV srityje ties 240 ir 335 nm, stebimos dvi asocijuotos sugerties juostos ir dažo molekulei būdinga sugerties juosta ties 493 nm. Trumpųjų bangos ilgių srityje esančios sugerties juostos atitinka $\pi \rightarrow \pi^*$ aromatinių žiedų šuolius (benzeno ir naftaleno, atitinkamai), o juosta ties 493 nm atitinka –N=N– grupės N atomų laisvųjų elektronų porų $n \rightarrow \pi^*$ šuolius [36, 248]. Remiantis šiais duomenimis buvo nustatyta, kad baziniame tirpale CR molekulės struktūra atitinka 3.26 pav. pavaizduotą I struktūrą. Rūgštinėje terpėje vyksta CR molekulės protonizacija, nebelieka laisvos elektronų poros prie azoto atomo ir ji nebedalyvauja konjugacijoje su aromatinio žiedu. Todėl stebimas CR molekulei būdingos smailės ties 493 nm batochrominis poslinkis į 610 nm sritį. Taip pat matomas nedidelis batochrominis poslinkis $\pi \rightarrow \pi^*$ elektroniniams šuoliams. Tai siejama su CR molekulės transformacija iš I į II struktūrą (3.26 pav.).

Pagamintų ultragarsu nepaveiktų GO-CR vandeninių mišinių UV-Vis spektrai yra panašūs į CR tirpalo bazinėje terpėje spektrą. Pastebima, kad didėjant mišinyje CR kiekiui, didėja būdingų sugerties juostų intensyvumas. Esant mišinyje nedideliame CR kiekiui (GO2-CR* ir GO3-CR*) mažų bangos ilgių srityje (apie 300 nm) registruojamas platus maksimumas, kurį kaip manoma sudaro persidengę GO ir CR būdingos smailės. GO2-CR* ir GO3-CR* mėginių sugerties juosta esanti ties 493 nm yra mažesnio intensyvumo, palyginus su CR (bazinėje terpėje) sugerties juosta. GO4-CR* ir GO5-CR* mėginams būdingi smailių maksimumai didėja, didėjant CR kiekiui mišiniuose. Remiantis šiais duomenimis galime teigti, jog tarp GO ir CR molekulių vandeniniuose tirpaluose nėra tiesioginės sąveikos. Kambario temperatūroje ir nenaudojant poveikio ultragarsu tai yra lėtas procesas, kuris trunka apie 2 paras (buvo nustatyta stebint paveiktų ir nepaveiktų ultragarsu GO-CR vandeninių mišinių spalvų pasikeitimą).



3.29 pav. UV-Vis spektrai: a) ultragarsu nepaveiktų GO, GO-CR vandeninių mišinių ir CR vandeninių tirpalų; b) paveiktų ultragarsu GO-CR vandeninių mišinių; c) skirtingai paveikto GO4-CR mėginio spektras (min pažymėtas veikimo ultragarsu laikas, h - laikymo laikas)

Nagrinėdami ultragarsu paveiktų GO-CR vandeninių mišinių UV-Vis spektrus matome, kad spektrai pasikeičia iš esmės (3.29 b pav.). GO2-CR ir GO3-CR mėginių spektruose apie 300 nm srityje buvusi plati sugerties juosta, mėginius paveikus ultragarsu, išsiskiria į du asocijuotus maksimumus ties 240 ir 305 nm, kurie priskiriami elektronų perėjimui GO struktūroje. Tokie

pokyčiai susiejami su tiesiogine sąveika tarp GO ir CR molekulių, suardant GO molekulėje konjugaciją tarp π elektronų ir laisvų elektronų porų. GO4-CR ir GO5-CR mėginių, šalia sugerties juostų, esančių ties 240 ir 305 nm, atsiranda sugerties juostos, atitinkančios $\pi \rightarrow \pi^*$ aromatinių žiedų elektroninius šuolius, tačiau jų intensyvumas yra mažesnis, palyginus su nepaveiktais ultragarsu mėginiais. Sonikuotuose GO2-CR, GO3-CR ir GO4-CR mėginių spektruose išnyksta ties 493 nm (priskiriama $-N=N-$ grupės elektronų šuoliams) buvusi smailė. GO5-CR mėginio spektre sugerties juostos ties 493 nm išlieka, tačiau veikiant mėginį ultragarsu jos intensyvumas sumažėja. Tai galėtų būti susiejama su stipresne sąveika tarp GO ir CR molekulių, susidarant GO-CR nanokompozitams. Paveiktuose ultragarsu mėginiuose su dideliu CR kiekiu (GO4-CR ir GO5-CR), srityje virš 650 nm, atsiranda papildomos intensyvios sugerties juostos. Dalis autorių šiuos pakitimus susieja su rūgštinėje terpėje vykstančia CR molekulės amonio-azonio tautomerija [202, 259]. Manoma, kad susidaro III–VI tautomerai, pavaizduoti 3.26 pav.

3.15 lentelė. Vandeninio GO4-CR mišinio poveikis ir stebimi pokyčiai

Poveikio laikas		Mėginio pH	Mėginio spalva
Veikimas ultragarsu, min	Laikymas, h		
30	-	5,87	rausva
45	-	6,23	raudonai violetinė
60	-	6,22	mėlynai violetinė
60	24	6,10	mėlyna
-	48	6,23	mėlyna

Siekiant nuodugniau ištirti ultragarso poveikį GO ir CR molekulių sąveikai, pagamintas GO4-CR vandeninis mišinys buvo laikomas arba veikiamas ultragarsu skirtingą laiko tarpą ir stebimi jo spalvos, pH ir UV-Vis spektro sugerties juostų pokyčiai (3.29 c pav. ir 3.15 lentelė). Pirmiausia ultragarso poveikis GO4-CR vandeniniam mišiniui buvo įvertintas vizualiai. Vandeninis mišinys pradeda keisti spalvą 45-tą veikimo ultragarsu minutę. GO4-CR vandeninį mišinį paveikus ultragarsu 1 h, jo spalva tampa mėlynai violetinė, o papildomai palaikius 1 parą pasikeičia į mėlyną. Nesonikuotą

mišinį laikant 2 paras, jo spalva taip pat pasikeičia į mėlyną. Iš to galime spręsti, kad veikimas ultragarsu paspartina GO ir CR sąveiką vandeniniame tirpale. Paveikus tirpalą ultragarsu, jo pH pakinta nežymiai – padidėja ir išlieka apie 6. Paveikto ultragarsu 1 h ir 2 paras laikyto tirpalo pH vertė yra panaši ir lygi ~6,2 (3.15 lentelė).

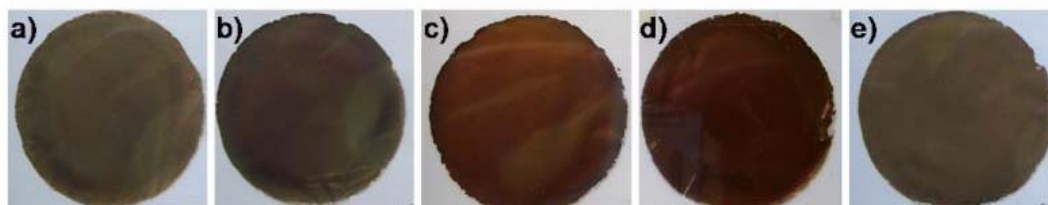
Skirtingai paveikto GO4-CR mėginio UV-Vis sugerties spektras pateiktas 3.29 c pav. Mėginį veikiant ultragarsu 30 min, juostų forma ir padėtis sutampa su nepaveikto ultragarsu mėginio juostų forma bei padėtimi. Ilginant veikimo ultragarsu laiką iki 60 min pastebime, kad palaipsniui išryškėja nauja sugerties juosta apie 640 nm srityje. Palaikius sonikuotą mėginį 24 h, stebimas šios smailės nedidelis batochrominis poslinkis. Juostos apie 640 nm srityje intensyvumas padidėja nesonikuotą mėginį laikant 2 paras. Intensyvi juosta, esanti ties 493 nm, veikiant mėginį ultragarsu nuo 30 iki 60 min palaipsniui sumažėja, o mėginį papildomai palaikius 24 h išnyksta. 48 h laikyto mėginio spektre šio bangos ilgio srityje smailė taip pat neregistruojama. Tai gali būti susiejama su įvairiomis CR molekulės tautomerinėmis struktūromis. CR molekulei sąveikaujant su GO, jos struktūriniai pokyčiai gali vykti keliomis pakopomis. Pirmoje pakopoje CR struktūra su likusiomis –N=N– grupėmis yra vyraujančioji (3.26 pav., VI struktūra), antroje pakopoje vyksta struktūriniai persitvarkymai, kurie padidina sugertį virš 640 nm srityje (labiausiai tikėtinos yra 3.26 pav. pavaizduotos III–V struktūros). Struktūriniai pokyčiai, vykstantys sąveikaujant GO ir CR molekulėms ilgą laiko tarpą yra panašūs į pokyčius, vykstančius GO-CR vandeninį mišinį veikiant ultragarsu.

Remiantis pH potenciometrinio titravimo Hendersono-Hasselbalcho metodu ir UV-Vis spektroskopijos tyrimais galima pasakyti, kad pagamintuose vandeniniuose mišiniuose, GO elgiasi kaip daugiafunkcinė silpna rūgštis, turinti sunkiai prieinamose vietose funkcinių grupių, tarp kurių veikia didelė elektrostatinė stūma. CR molekulės atitinka 3.26 pav. pavaizduotą I struktūrą. Tiesioginė sąveika tarp GO ir CR molekulių atsiranda tik po ilgo laiko tarpo (2 parų), arba ją paskatina vandeninio mišinio veikimas ultragarsu. Veikiant 1 h ultragarsu, CR molekulės prasiskverbia pro GO hidratacinį apvalkalą, išplėšia

GO paviršiuje esančių funkcinių grupių protonus (protonizuojasi pakeisdamos struktūrą iš I į II) ir adsorbuojasi GO paviršiuje. Esant didesnei CR koncentracijai tirpale, susidaro II–VI dažo tautomerai. GO ir CR molekulių sąveikos metu suardoma GO π elektronų ir laisvų elektronų porų konjugacija bei pakinta lakštų konformacija. Žymūs koloidinių dalelių pokyčiai stebimi esant didelėms CR koncentracijoms tirpale.

3.2.2.2. Grafito oksido ir Kongo raudonojo nanokompozitinių dangų ir plėvelių tyrimas

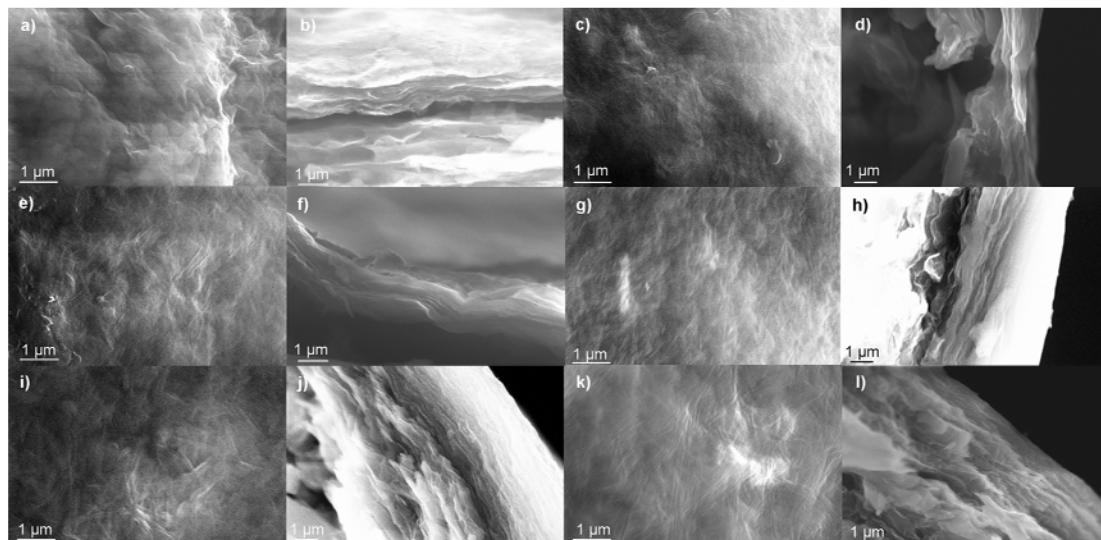
Buvo pagamintos GO ir GO/CR 600 ir 1200 nm storio nanokompozitinės dangos ant PC membraninio filtro (3.30 pav.) ir laisvos 10 μm storio GO/CR nanokompozitinės plėvelės (dangų ir plėvelių žymėjimai pateikti 2.5.2. sk., 2.3 lentelėje). Visų dangų ir plėvelių paviršius yra lygus ir blizgus, o spalva priklauso nuo CR dažo kiekio joje. Kompozite nesant CR, dangos spalva yra ruda. Didėjant CR dažo kiekiui, danga palaipsniui įgyja raudoną atspalvį. GO5/CR*/PC dangos ar GO5/CR* plėvelės raudonas atspalvis nėra toks intensyvus, palyginus su GO5/CR/PC ar GO5/CR atspalviu. 600 ir 1200 nm storio GO/CR/PC dangos yra lanksčios ir linkusios susisukti, kai tuo tarpu GO/CR plėvelės yra trapesnės ir mažiau lanksčios. Jų trapumas ir patvarumas tiesiogiai priklauso nuo CR kiekio jose. Nesant mėginyje CR priedo, išdžiūvusi plėvelė sutrupa. Patvariausios ir pasižyminčios lankstumu yra plėvelės, sudėtyje turinčios nedidelį CR dažo kiekį (2,27 ir 4,44 %), o maksimalus CR kiekis kompozite (31,75 %) šiek tiek susilpnina pagamintų plėvelių patvarumą.



3.30 pav. 1200 nm storio nanokompozitinių dangų skaitmeninės nuotraukos:

a) GO2/CR/PC; b) GO3/CR/PC; c) GO4/CR/PC; d) GO5/CR/PC; e) GO5/CR*/PC

SEM analizė. 10 μm storio nanokompozitinių plėvelių SEM nuotraukose matomi pasikeitimai morfologijoje, priklausantys nuo CR kiekio. Visų plėvelių paviršiaus struktūra panaši į popieriaus struktūrą (3.31 a, c, e, g, i ir k pav.).



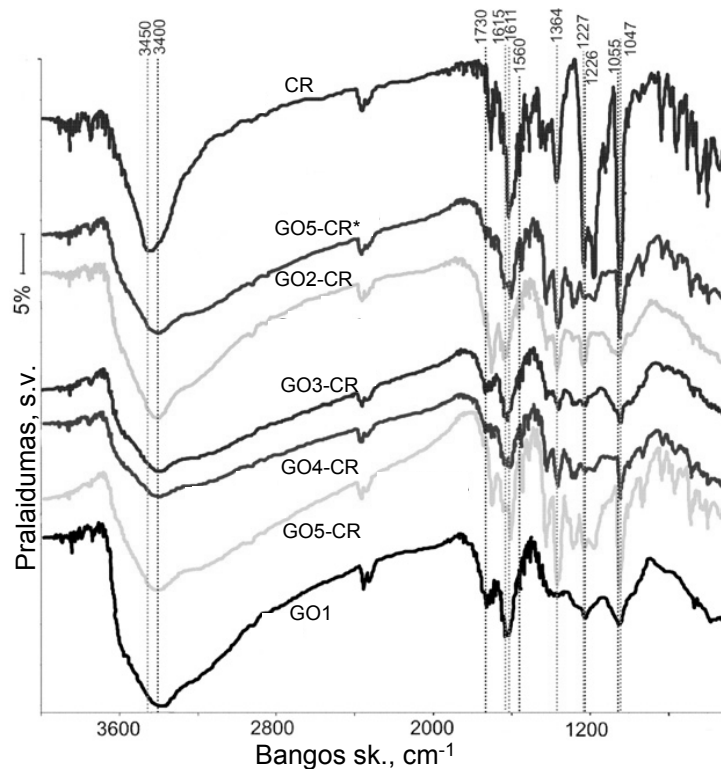
3.31 pav. GO/CR nanokompozitinių plėvelių SEM nuotraukos: a), b) GO1; c), d) GO2/CR; e), f) GO3/CR; g), h) GO4/CR; i), j) GO5/CR; k), l) GO5/CR*. Plėvelių paviršiaus nuotraukos - a), c), e), g), i) ir k); plėvelių lūžio nuotraukos - b), d), f), h), j) ir l).

3.31 a pav. nuotraukoje aiškiai matomi GO1 plėvelės paviršiaus nelygumai, kuriuos manoma sudaro netvarkingai išsidėstę GO nanolakštai. Plėvelių, sudėtyje turinčių CR, paviršius sudarytas iš suguldytų GO nanolakštų. Buvo pastebėta, kad didėjant CR kiekiui plėvelėje (2,27–31,75 %), jos paviršius tampa vis labiau banguotas (3.31 c, e, g ir i pav.). Manoma, kad banguotumas yra sukibimo tarp gretimų GO lakštų padarinys. Pjūvio SEM nuotraukose geriau matoma plėvelių struktūra. Pastebėta, kad GO1 plėvelė (3.31 b pav.) sudaryta iš suguldytų GO lakštų tarp kurių yra dideli atstumai, o plėvelės turinčios sudėtyje CR dažo pasižymi tankesniu lakštų sukrovimu. GO lakštų sukrovimas tankėja didėjant CR kiekiui plėvelėje (3.31 f, h ir j pav.). Manoma, kad stebimi pokyčiai morfologijoje parodo gilų CR molekulės įsiskverbimą į GO sancaupą. GO5/CR* plėvelės mėginio morfologija skiriasi nuo kitų plėvelių morfologijos (3.31 k ir l pav.). SEM nuotraukose matome,

kad GO5/CR* plėvelės lūžio kraštas yra nelygus, o paviršius – stambiai banguotas. Remdamiesi tuo galime teigti, jog GO-CR vandeninių suspensijų veikimas ultragarsu padeda susijungti CR molekulėms su GO lakštais. Tai patvirtina ir sąveikos tarp GO ir CR molekulių vandeniniuose tirpaluose tyrimo rezultatai.

FT-IR spektroskopinė analizė. Grafito oksidacijos metu, paviršiuje susidarę deguoninės funkcinės grupės buvo identifikuotos FT-IR spektroskopinės analizės metodu. Taip pat, šis metodas suteikė informacijos apie GO ir CR molekulių sąveiką nanokompozitinėse dangose ir plėvelėse. Tyrimams buvo paimti GO/CR/PC dangų mėginiai. GO ir GO/CR nanokompozitinių bei CR dažo miltelinių mėginių FT-IR spektrai pateikti 3.32 pav. GO1 mėginio spektras atitinka spektrus, pateiktus kituose literatūros šaltiniuose [26, 36, 146, 260]. Čia fiksuojama intensyvi, plati absorbcijos juosta ties 3400 cm^{-1} atitinka valentinius O–H ryšio virpesius ir priskiriama hidroksi- grupei, kuri dalyvauja tarpmolekulinio vandenilinio ryšio sudaryme. Apie karboksi- grupės buvimą GO paviršiuje sprendžiama iš vidutinio intensyvumo absorbcijos juostos, esančios ties 1730 cm^{-1} (C=O ryšio valentiniai virpesiai). Absorbcijos juosta, esanti 1615 cm^{-1} srityje, priskiriama GO neoksiduotų sričių dvigubiesiems konjuguotiesiems C=C ryšiams (simetriniai virpesiai). Juostos, esančios ties 1226 ir 1055 cm^{-1} , atitinka C–OH ir C–O–C valentinius virpesius [248]. FT-IR spektroskopinės analizės metodu buvo nustatyta, kad GO paviršiuje yra hidroksi-, karboksi- ir epoksi- funkcinų grupių bei neoksiduotų sričių.

CR miltelinio mėginio FT-IR spektre stebima plati sugerties juosta ties 3450 cm^{-1} , atitinkanti –NH_2 grupės N–H ryšio valentinius svyravimus [36, 202, 261]. Sugerties juosta ties 1611 cm^{-1} atitinka –N=N– ryšio valentinius virpesius. Greta aromatinio žiedo, esančio =C–N= ryšio, valentiniams virpesiams būdinga absorbcijos juosta yra ties 1227 cm^{-1} . Sulfonato- grupei būdinga vidutinio intensyvumo absorbcijos juosta aptinkama ties 1364 cm^{-1} ir intensyvi juosta ties 1047 cm^{-1} (atitinkamai S=O ryšio valentiniai asimetriniai ir valentiniai simetriniai svyravimai) [36, 248, 261, 262].



3.32 pav. GO, CR ir GO/CR nanokompozitinių mėginių FT-IR spektrai

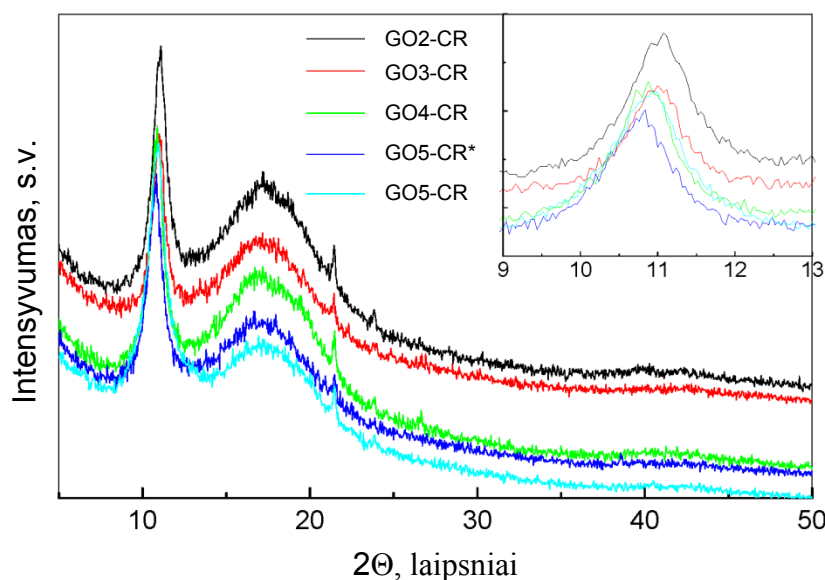
GO/CR kompozite didėjant CR kiekiui, FT-IR spektre stebimi atitinkami pokyčiai. Sulfonato- grupę atitinkančios sugerties juostos ties 1047 ir 1364 cm^{-1} išlaiko savo padėtį nepakitusią, tačiau intensyvėja didėjant CR kiekiui GO/CR mišinyje. Iš to galima teigti, kad vykstant adsorbicijai sulfonato-funkcinės grupės nesąveikauja su GO nanodalelėmis. Skirtingo tipo poslinkiai stebimi azoto atomų virpesius atstovaujančių absorbcijos juostų srityse. Signalas ties 1611 cm^{-1} šiek tiek pasislenka į didesnių dažnių sritį, esant nedideliame CR kiekiu mišinyje (2,27 ir 4,44 %) ir esant dideliame CR kiekiu mišinyje (18,87 ir 31,75 %) – pasislenka į mažesnių dažnių sritį bei pakeičia formą. Manoma, kad šiuo atveju susilieja absorbcijos juostos, būdingos GO konjuguotiems C=C ir CR molekulės –N=N– ryšiams. Signalas ties 1227 cm^{-1} yra mažiau intensyvus, palyginus su gryno CR spektro signalu, tačiau jo forma kinta. Palyginus su gryno CR FT-IR absorbcijos spektru, kituose mėginiuose ties 1420 cm^{-1} atsiranda nauja absorbcijos juosta, parodanti vykstančius pasikeitimus CR struktūroje (gali būti priskirta ArN=NAr trans izomerui). CR spektre stebima plati absorbcijos juosta ties 3450 cm^{-1} ir priskiriama N–H

valentiniams virpesiams GO/CR mišiniuose pasislenka į mažesnių dažnių sritį (3400 cm^{-1}) ir sutampa su GO mėginio absorbcijos juosta, esančia ties 3400 cm^{-1} . Manoma, kad tokie pasikeitimai vyksta dėl CR molekulės $-\text{NH}_2$ grupės sąveikos su GO. C–O–C virpesiams būdinga absorbcijos juosta ties 1055 cm^{-1} išnyksta esant dideliame CR kiekiui mišinyje (31,75 %). GO absorbcijos juosta ties 1226 cm^{-1} (C–OH valentiniai virpesiai) yra lyg uždengiama CR absorbcijos juostos, esančios ties 1227 cm^{-1} ($=\text{C}=\text{N}=\text{C}$ valentiniai virpesiai). Signalas ties 1730 cm^{-1} (C=O valentiniai virpesiai) palaipsniui išnyko GO/CR mišiniuose didėjant CR kiekiui, išskyrus GO2/CR mėginį. Manoma, kad šie pokyčiai susiję su GO karboksi- ir dažo molekulių amino- grupių sąveika.

XRD analizė. GO/CR/PC nanokompozitinių dangų XRD tyrimų rezultatai pateikti 3.33 pav. ir apibendrinti 3.16 lentelėje. GO (001) fazei charakteringa smailė, esanti ties $2\theta \approx 11^\circ$, detaliau pavaizduota 3.33 pav. įklijoje. GO miltelių difraktograma pateikta 3.12 a pav. ir plačiau išnagrinėta 3.1.2. sk. GO miltelių difraktogramoje matomos GO būdingos smailės: intensyvi ties $2\theta = 11,04^\circ$ ir mažo intensyvumo smailė ties $2\theta \approx 42,5^\circ$. Jos atitinka heksagoninį grafitą, kurio kristalografinės plokštumos yra (001) ir (100), atitinkamai. Nustatyti GO tarp sluoksniiniai atstumai yra $8,009\text{ \AA}$, o susidariusių kristalitų dydis – $79,7\text{ \AA}$.

Nagrinėjant 3.33 pav. pateiktas difraktogramas buvo pastebėta, kad didėjant CR kiekiui nanokompozituose, GO būdingos smailės forma keičiasi ir ji pasislenka į mažesnių atspindžio kampų pusę. Tai leidžia daryti prielaidą, kad priklausomai nuo CR dažo kiekio mėginiuose, kinta GO/CR nanokompozitinių mėginių struktūros savybės. Taip pat buvo pastebėta, kad didėjant CR kiekiui nanokompozite (iki 18,87 %), palaipsniui didėja GO tarp sluoksniiniai atstumai (mėginiai pažymėti GO2/CR–GO4/CR). Manoma, kad CR molekulės pakeičia vandens molekules, įsiterpusias GO lakštų tarp sluoksniuose. Palyginus paveikto ultragarsu GO5/CR ir nepaveikto ultragarsu GO5*/CR mėginių nustatytus tarp sluoksniinius atstumus ($8,112$ ir $8,202\text{ \AA}$, atitinkamai) matome, kad poveikis ultragarsu paskatina tiesioginę

sąveiką tarp GO paviršiuje esančių funkcinų grupių ir CR molekulių. Tai patvirtina ir GO-CR vandeninių mišinių tyrimų rezultatai, bei FT-IR spektroskopinė analizė.



3.33 pav. GO/CR nanokompozitinių dangų difraktogramos

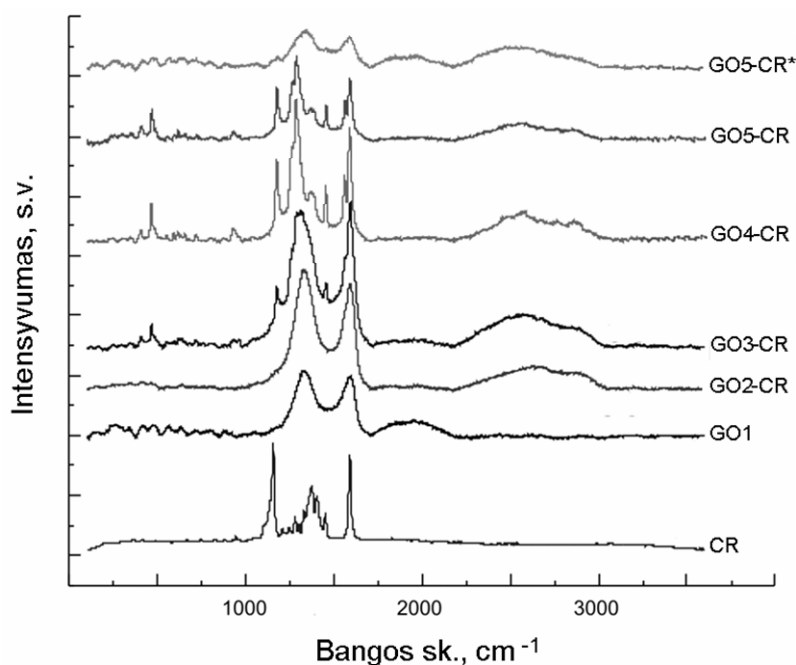
Didėjant CR kiekiui mėginiuose iki 4,44 %, kristalitų dydis didėja ir toliau didėjant iki 31,75 % – sumažėja. Iš to sprendžiama, kad nedidelis CR kiekis mėginiuose (2,27 ir 4,44 %) skatina didesnių kristalitų susidarymą, kai tuo tarpu didesnis CR kiekis (18,87 ir 31,75 %) veikia priešingai. Manoma, kad CR molekulės, sąveikaudamos su funkcinėmis grupėmis esančiomis GO lakštų briaunose, sujungia juos į didesnius vienetus. Remiantis gautais duomenimis galima teigti, jog optimaliausias CR kiekis yra GO3/CR mėginyje (4,44 %).

3.16 lentelė. GO/CR nanokompozitinių dangų, XRD tyrimo duomenys

Mėginys	2θ , °	d_{001} , Å	D, Å
GO	11,038	8,009	79,7
GO2/CR	11,033	8,013	95,7
GO3/CR	10,996	8,040	114,9
GO4/CR	10,862	8,139	97,8
GO5/CR	10,899	8,112	76,4
GO5*/CR	10,779	8,202	86,8

2θ -atspindžio kampas, d_{001} -tarpsluoksniniai atstumai, D-kristalitų dydis

Raman'o sklaidos spektroskopija. Šiuo metodu buvo ištirtas CR miltelinis mėginys bei 600 nm storio GO ir GO/CR nanokompozitinės dangos (3.34 pav.). GO1 spektre registruojamos GO būdingos smailės esančios ties 1310 cm^{-1} (D-juosta) ir ties 1580 cm^{-1} (G-juosta). D-juostos (E_{2g} virpesiai) padėtis ir intensyvumas susiejams su defektų koncentracija, o G-juosta (A_{1g} virpesiai) susijusi su sp^2 hibridizacijos būsenoje esančiais anglies atomais heksagoninio grafito sluoksnyje. Remiantis GO būdingų smaيليų išplitimu, poslinkiu bei D ir G-juostų intensyvumų santykiu I_G/I_D galima teigti, kad GO1 dangą sudaro maži, daug defektų turintys kristalitai [136, 160, 252].



3.34 pav. GO, CR ir GO/CR nanokompozitinių dangų Raman'o sklaidos spektrai

Dvi pagrindinės G ir D-juostos registruojamos ir GO/CR nanokompozitiniuose mėginiuose. Didėjant CR kiekiui nanokompozite, Raman'o sklaidos spektre $2500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ srityje išryškėja papildomos 2D ir D+G-juostos. 2D-juosta (D-juostos obertonai) ties $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$ priskiriama tvarkiosios struktūros grafitui ir susiejama su π ryšių sistema grafitinėje elektroninėje struktūroje. D+G-juostos atsiradimą sukelia netvarkiosios struktūros. Nagrinėjant GO/CR nanokompozitinių dangų Raman'o spektrus pastebime, kad 2D-juostos intensyvumas padidėja, pridėjus CR dažo iki

18,87 % (GO2/CR–GO4/CR). Remiantis tuo galima spręsti, kad GO/CR nanokompozituose padaugėja sp^2 sričių. Taip pat galima spėti, kad tarp CR molekulių ir GO lakštų atsiranda stipri sąveika (vandeniliniai ryšiai, elektrostatinės Coulomb'o jėgos ir π -sąveika). Nagrinėjant Raman'o spektrus buvo nustatyta, kad CR dažo perteklius (31,75 %) GO5/CR ir GO5/CR* mėginiuose, sumažina 2D ir D+G-juostų intensyvumą, silpnindamas sąveiką tarp GO ir CR molekulių. Šiuos duomenis patvirtina mėginių XRD ir FT-IR spektroskopinė analizė.

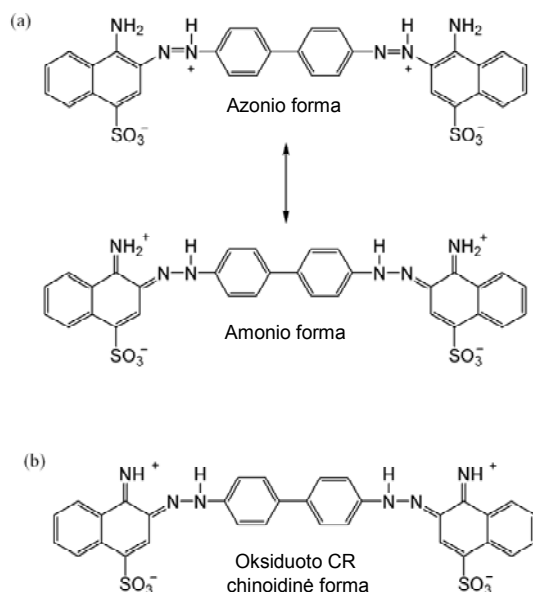
3.17 lentelė. Įvairių būvių CR Raman'o juostų (cm^{-1}) palyginimas ir priskirimas

CR kietas būvis	Protonizuota forma ^a	Oksiduota forma ^a	GO/CR ^b	Priskirimas ^c
1156	1180	1176	1176	v(fenil–N)
1280	1289	1287	1286	v(fenil–fenil)
1353	1372	1373	1368	v(naftil)
1405	-	-	-	v(N=N)
1452	1455	1456	1454	v(N=N)
-	1562	1562	1560	
1592	1593	1593	1590	v(fenil)

^a - iš [263] nuorodos; ^b - iš mėginio spektro; ^c - iš [263-265] nuorodų

Analizuojant CR Raman'o sklaidos spektrą buvo mėginama nustatyti dažo, esančio GO/CR nanokompozito sudėtyje, molekulės struktūrą. 3.17 lentelėje yra pateiktos charakteringos juostos ir remiantis ankstesniais tyrimais [263–265] jos buvo priskirtos įvairioms CR molekulės formoms. CR molekulės virpesių dažnis kietame būvyje ir nanokompozite skiriasi – visoms juostoms būdingas poslinkis į didesnių bangos skaičių sritį – mėlynasis poslinkis. Didžiausias yra virpesių dažnio v(fenil–N) poslinkis (nuo 1156 iki 1176 cm^{-1}), kuris reiškia fenil–N ryšio sustiprėjimą. Toks ryšio pasikeitimas tarp fenil- ir azo- dalies buvo priskirtas protonizuotos CR molekulės amonio (chinoidinei) formai (3.35 a pav.). Kiti CR, esančio GO/CR nanokompozite, būdingų virpesių dažniai taip pat priskiriami protonizuotai dažo formai (3.17 lentelė). Protonizuoto būvio CR molekulės svyravimų spektras (amonio rezonansinė struktūra) yra labai panašus į oksiduotą CR formą (3.35 b pav.),

todėl negalima vienareikšmiškai atskirti naudojant Raman'o spektroskopiją [263].

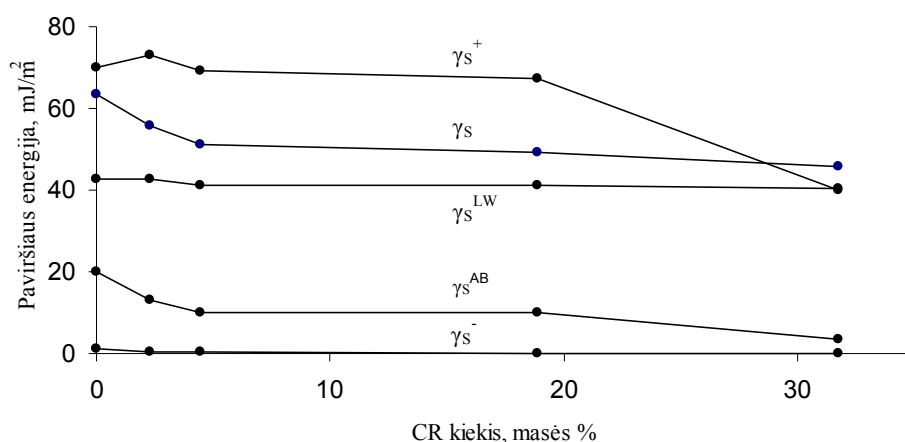


3.35 pav. CR molekulės struktūros: a) protonizuotos CR molekulės rezonansinės struktūros (azonio ir amonio); b) CR molekulės 2e⁻ oksidacijos produkto chinoidinė struktūra [263]

Dangų CAM ir paviršiaus savybių įvertinimas rūgščių/bazių (van Oss) metodu. Siekiant įvertinti GO ir GO/CR nanokompozitų paviršiaus savybes, kiekviena 10 μm storio plėvelė buvo priklijuota dvipuse lipnia juosta prie stiklinės plokštelės ir atlikti CAM (metodika aprašyta 2.6. sk.). Buvo nustatyta, kad visos nanokompozitinės plėvelės yra liofilinės (gerai vilgomos vandeniu bei 1-bromonaftalenu ir šiek tiek blogiau – gliceroliu). Pritaikius rūgščių/bazių (van Oss) metodą, buvo nustatyta GO ir GO/CR nanokompozitinių plėvelių paviršiaus energijos priklausomybė nuo CR kiekio jose (3.36 pav.).

Nustatyta GO plėvelės $\gamma_S \approx 63 \text{ mJ/m}^2$ atitinka kituose literatūros šaltiniuose pateiktus duomenis [266]. Pastebėta, kad didėjant CR kiekiui GO/CR nanokompozitinėse plėvelėse, mažėja γ_S vertės. Tai gali būti susiejama su struktūriniais pakitimais susidarant GO/CR nanokompozitui. Komponento γ_S^{LW} vertės svyruoja 41–42 mJ/m² ribose ir yra didesnės palyginus su γ_S^{AB}

vertėmis. Remiantis šiais duomenimis sprendžiama, kad tiriamų plėvelių paviršius yra nepolinis. Komponento γ_S^{AB} subkomponentų reikšmės yra $\gamma_S^+ > \gamma_S^-$, vadinasi nanokompozitinių plėvelių paviršiuje yra daug rūgštinių sričių. GO paviršiuje rūgštinės ir bazinės sritys susidaro dėl prisijungusių funkcinių grupių (buvo nustatytos potenciometrinio titravimo ir spektroskopiniais tyrimų metodais ir patvirtintas remiantis XRD tyrimo duomenimis), kurios paduoda ar pritraukia konjuguotos sistemos elektronus, susidarant rūgštinėms ir bazinėms sritims. Subkomponento γ_S^+ vertės GO/CR nanokompozituose mažėja didėjant CR kiekiui juose (nuo ~73 iki 40 mJ/m²), kai tuo tarpu GO dangos $\gamma_S^{AB} = 70$ mJ/m². Manoma, kad tam turi įtakos CR molekulių adsorbcija ant GO paviršiaus ir tarp plokštumų. Adsorbuojantis CR molekulei (atsiranda sąveika tarp GO ir CR funkcinių grupių, išskyrus sulfonato- grupes, kurios sąveikoje nedalyvauja) γ_S^+ vertės sumažinamos, padidinant elektronų tankį GO lakštuose.



3.36 pav. GO ir GO/CR nanokompozitinių plėvelių paviršiaus energijos priklausomybė nuo CR kiekio

Apibendrinami nanokompozitinių dangų ir plėvelių tyrimų rezultatus galime teigti, kad jų savybės tiesiogiai priklauso nuo CR priedo. Maži CR kiekiai (2,27 ir 4,44 %) stiprina dangų ir plėvelių patvarumą ir lankstumą, kai tuo tarpu dideli CR kiekiai silpnina (31,75 %). Tiriant plėvelių morfologiją (SEM metodu) buvo pastebėta, kad patvaresni nanokompozitai yra tie, kurie

pasižymi tankesniu GO lakštų sukrovimu. Tokie kompaktiškesni nanokompozitai susidaro dėl GO ir CR molekulių sąveikos, kurią paspartina jų vandeninių mišinių veikimas ultragarsu (nustatyta Raman'o sklaidos spektroskopijos metodu ir GO-CR vandeninių mišinių tyrimų rezultatais). Remiantis gautais FT-IR spektroskopijos ir GO-CR vandeninių suspensijų tyrimų rezultatais buvo nustatyta, kad GO briaunose ir plokštumose esančios funkcinės grupės (karboksi-) sąveikauja su adsorbuotų paviršiuje ir įsiterpusių tarp sluoksniuose CR molekulių amino- funkcinėmis grupėmis. Kompaktiškesnė nanokompozito struktūra susidaro dėl GO funkcinių grupių, esančių pagrindinėse plokštumose, sąveikos su dažo molekulėmis. GO briaunose esančios funkcinės grupės sąveikaudamos su dažo molekulėmis GO lakštus sujungia į didesnius vienetus ir tokiu būdu susidaro didesni kristalitai (nustatyta XRD, FT-IR spektroskopijos ir Raman'o sklaidos spektroskopijos metodais). GO ir GO/CR nanokompozitines plėveles ištyrus CAM ir pritaikius rūgščių/bazių (van Oss) metodą buvo nustatyta, kad jų paviršius yra liofilinis, nepolinis su dideliu rūgštinių sričių kiekiu. Buvo pastebėta, kad CR kiekio didėjimas nanokompozite sumažina bendrąją paviršiaus energiją, jos komponentų ir subkomponentų reikšmes. Tokie pokyčiai susiejami su struktūriniais pakitimais susidarant GO/CR nanokompozitui [267].

Išvados

1. DANV buvo susintetinti kCVD metodu. Ištyrus produktą nustatyta, kad mažo skersmens vamzdelių susidarymą labiausiai įtakoja katalizatoriaus pirmtako panaudojimas ir sintezės temperatūra. Sintezėje panaudojant karbonilinę geležį (dalelių dydis 4,5–5,2 μm), 900 $^{\circ}\text{C}$ temperatūroje buvo susintetinti 160–190 nm skersmens angliniai vamzdeliai, turintys didelį kiekį anglinių ir ~40 % Fe katalizatoriaus priemaišų (nustatyta SEM, GA, EDS metodais ir sveriant magnetinėmis svarstyklėmis). Sintezėje panaudojant katalizatoriaus pirmtakus Fe, Co ir Ni oksalatus, iki 100 nm skersmens DANV užaugo tik 760–800 $^{\circ}\text{C}$ temperatūroje ant Ni katalizatoriaus (nustatyta SEM metodu). Aukšto kristališkumo, mažai struktūrinių defektų, anglinių ir katalizatoriaus priemaišų (~3 %) turintys DANV (nustatyta tiriant SEM, XRD, Raman'o sklaidos spektroskopijos, GA, EDS metodais ir sveriant magnetinėmis svarstyklėmis) susiformuoja sintezėje panaudojant katalizatoriaus pirmtaką ferocena. 30–70 nm skersmens DANV buvo susintetinti 650–850 $^{\circ}\text{C}$ temperatūroje.
2. DANV buvo išvalyti CCl_4 garais ir $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ rūgščių mišiniu. Buvo palygintas valymo metodų efektyvumas ir nustatyta, kad valymas CCl_4 garais yra nesudėtingas ir užima nedaug laiko. Valant CCl_4 garais efektyviai pašalinamos Fe katalizatoriaus priemaišos (GA, EDS ir sveriant magnetinėmis svarstyklėmis nustatyta, kad mėginiuose lieka <1 % Fe). Be to, valymo metu atstatoma ANV kristalinė struktūra (nustatyta Raman'o sklaidos spektroskopijos metodu) ir vamzdelių paviršiuje prisijungia 8,43–9,02 % Cl– funkcinų grupių (nustatyta FT-IR spektroskopinės analizės ir titruojant Eschkos metodu). Šios funkcinės grupės padidina vamzdelių hidrofiliškumą, suspensijų stabilumą bei cheminį reaktyvumą. Šiuo metodu taip pat efektyviai yra valomos DANV dangos, nusodintos ant šlifuito kvarco padėklų kCVD sintezės eigoje. Medžiagos valymas konc. $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ rūgščių mišiniu užima daugiau laiko, vamzdeliai sukarpomi į

smulkesnius fragmentus, jų struktūroje susidaro daugiau defektų (nustatyta XRD metodu), lyginant su valymu CCl_4 garais. Be to, ANV valant rūgščių mišiniu, Fe katalizatoriaus priemaišų mėginyje lieka iki 1,2 k daugiau, palyginti su valymu CCl_4 garais (nustatyta GA, EDS metodais ir sveriant magnetinėmis svarstyklėmis). Valymo rūgščių mišiniu vienintelis privalumas – vamzdelių paviršiuje prisijungia 0,26–0,92 mmol/g karboksi-, hidroksi- ir laktono funkcinių grupių (nustatyta FT-IR spektroskopinės analizės ir Boehm'o titravimo metodais), dėl kurių medžiagos vandeninės suspensijos išlieka stabilios ilgą laiko tarpą.

3. GO gaunamas oksiduojant grafitą Hummers'o metodu. Ištyrus medžiagą XRD, Raman'o sklaidos spektroskopijos, FT-IR spektroskopijos ir UV-Vis spektroskopijos metodais buvo nustatyta, kad oksiduojant grafitą sumažėja kristalitų dydis nuo ≥ 50 μm iki ~ 8 nm, struktūroje susidaro didelis defektų kiekis, paviršiuje prisijungia hidroksi-, karboksi- ir epoksi- funkcinių grupių bei išlieka neoksiduotų sričių. Tiriant GO struktūrą XRD metodu buvo nustatyta, kad jis sudaro interkaliatus su H_2O molekulėmis, kurios išplečia tarpsluoksninę erdvę iki 8,009 Å. Medžiagos pH-potenciometrinis titravimas Hendersono-Hasselbalcho metodu parodė, kad vandeninės GO suspensijos yra stabilios dėl elektrostatinės stūmos jėgų, veikiančių tarp paviršiuje prisijungusių funkcinių grupių. Palyginti su kituose literatūros šaltiniuose pateiktais duomenimis, susintetintas produktas atitinka tipišką GO struktūrą.
4. DANV dangos buvo pagamintos kCVD metodu ir suformuotos iš vandeninių suspensijų. kCVD metodu DANV dangos buvo nusodintos ant šlifuito kvarco ir MgO padėklų. Dangos iš DANV vandeninių suspensijų buvo suformuotos ant MgO/PVA ir EP pagrindo. Dangų SEM analizė parodė, kad jų morfologija priklauso nuo DANV sintezės parametrų. Buvo nustatyta, kad iki 100 nm skersmens DANV sintetinami panaudojant katalizatoriaus pirmtakus: ferocena, pentakarbonilgeležį, NiC_2O_4 bei Fe, Co ir Ni ftalatus. Sintezėje panaudojus ferocena, 40-100 nm skersmens DANV susiformuoja 700–850 °C temperatūroje. Sintezėje panaudojant

katalizatoriaus pirmtaką pentakarbonilgeležį, DANV dangos ant šlifuito kvarco padėklų susiformuoja 900–990 °C temperatūroje. Buvo nustatyta, kad didėjant sintezės temperatūrai (iki 970 °C) susidaro didesnio skersmens ANV. Be to, kylant sintezės temperatūrai, dangose daugėja anglinių vamzdelinių struktūrų ir mažėja kitų anglinių struktūrų kiekis. Sintezėje naudojamas toluenas skatina didesnio skersmens vamzdelių susidarymą. Ant NiC₂O₄ apie 100 nm skersmens ANV užauga 760–800 °C temperatūroje. kCVD sintezėje ant MgO pagrindo, įšotinto Fe, Co ir Ni ftalatais, DANV dangos susiformuoja 800 °C temperatūroje, o naudojamas molibdeno priedas stabdo ANV formavimąsi. Ištyrus gautas dangas CAM ir pritaikius rūgščių/bazių (van Oss) metodą buvo nustatyta, kad paviršiaus savybės nulemia prie ANV prisijungusių funkcinių grupių pobūdis ir kiekis. Susintetintų DANV dangų paviršius yra hidrofobinis, o ANV paviršiuje prisijungusios funkcinės grupės padidina paviršiaus hidrofiliškumą. Dangu, pagamintų iš susintetintų ANV, paviršius yra nepolinis su nedideliu rūgštinių sričių kiekiu. Dangu paviršiuje rūgštinių sričių padaugėja išvalius ANV CCl₄ garais (prisijungia Cl– funkcinės grupės). Dangu, pagamintų iš ANV dekoruotų deguoninėmis funkcinėmis grupėmis, paviršius išlieka nepolinis su dideliu rūgštinių sričių kiekiu.

5. GO ir GO/CR dangos ant PC membraninio filtro buvo suformuotos filtruojant pagamintas vandenines suspensijas į vandenį. Plėvelės buvo gautos atskyrus PC membraninį filtrą nuo dangos. Ištyrus CR priedo ir jo kiekio įtaką nanokompozitinių dangų ir plėvelių struktūrai buvo nustatyta, kad maži CR kiekiai (2,27 ir 4,44 %) skatina kompaktiškesnių nanokompozitų susidarymą (nustatyta SEM metodu) ir stiprina dangų bei plėvelių patvarumą ir lankstumą. Tuo tarpu didesni CR kiekiai sąlygoja trapių dangų susidarymą. Ištyrus GO ir CR molekulių sąveiką (XRD, pH-potenciometrinio titravimo Hendersono-Hasselbalcho metodu ir spektroskopiniais tyrimų metodais) buvo nustatyta, kad GO briaunose ir plokštumose esančios karboksi- funkcinės grupės sąveikauja su adsorbuotų paviršiuje ir įsiterpusių tarpsluoksniuose CR molekulių amino- funkcinėmis

grupėmis, lakštus sujungdamos į didesnius vienetus ir sudarydamos didesnius kristalitus. Tiriant GO ir GO/CR nanokompozitinių plėvelių paviršių CAM pritaikius rūgščių/bazių (van Oss) metodą buvo nustatyta, kad jis yra liofilinis, nepolinis su dideliu rūgštinių sričių kiekiu.

AUTORIAUS MOKSLINIŲ DARBŲ, APIBENDRINTŲ DAKTARO
DISERTACIJOJE, SĄRAŠAS

Straipsniai recenzuojamuose žurnaluose

1. J. Barkauskas, **I. Žaržojūtė**, A. Kareiva. Production and contact angle measurement of nano-structured carbon coatings. *Chemija*, **18** (2) (2007) 12–16.
2. J. Barkauskas, **I. Stankevičienė**. Synthesis of vapour-grown micrometer-scale carbon fibers. *Mendeleev Communications*, **19** (3) (2009) 123–125.
3. J. Barkauskas, **I. Stankevičienė**, A. Selskis. A novel purification method of carbon nanotubes by high-temperature treatment with tetrachloromethane. *Separation and Purification Technology*, **71** (3) (2010) 331–336.
4. J. Barkauskas, **I. Stankevičienė**, J. Dakševič, A. Padarauskas. Interaction between graphite oxide and Congo red in aqueous media. *Carbon*, **49** (15) (2011) 5373-5381.
5. J. Barkauskas, J. Dakševič, R. Juškėnas, R. Mažeikienė, G. Niaura, G. Račiukaitis, A. Selskis, **I. Stankevičienė**, R. Trusovas. Nanocomposite films and coatings produced by interaction between graphite oxide and Congo red. *Journal of Materials Science*, **47** (15) (2012) 5852-5860.

Pranešimų mokslinėse konferencijose tezės

1. V. Goštautaitė, T. Trociukas, **I. Žaržojūtė**. Anglies nanostruktūrinių plėvelių formavimas. Vilniaus universiteto jaunųjų chemikų konferencija „Neorganiniai junginiai: sintezė, savybės ir panaudojimas“. Varėnos raj., Burokaraistėlės km., Lietuva, gruodžio 16-17 d. (2006) 35.
2. **I. Žaržojūtė**, J. Barkauskas. Anglinių plėvelių paviršiaus įvertinimas kontaktinio kampo metodu. Mokslinė konferencija „Chemija ir cheminė technologija“. Kaunas, Lietuva, balandžio 25 d. (2007) 41-42.

3. J. Barkauskas, I. **Žaržojūtė**, R. Chalkovskaja. Thin layers of carbon nanotubes produced from methane precursor. The 9-th International Conference-School „Advanced materials and technologies“. Palanga, Lietuva, August 27-31 (2007) 57.
4. **I. Stankevičienė**, I. Grigoravičiūtė, J. Barkauskas. Daugiasluoksnių anglinių nanovamzdelių sintezė, valymas ir funkcionalizacija. Mokslinė konferencija „Neorganinių junginių chemija ir cheminė technologija“. Kaunas, Lietuva, balandžio 22 d. (2009) 21-22.
5. **I. Stankevičienė**, J. Barkauskas. Anglinių nanovamzdelių sintezė ir valymas. 9-oji Lietuvos chemikų konferencija, skirta akademiko Juozo Matulio 110 metų gimimo sukakčiai „Chemija 2009“. Vilnius, Lietuva, spalio 16 d. (2009) 46.
6. J. Barkauskas, **I. Stankevičienė**, J. Dakševič, R. Trusovas, G. Račiukaitis, R. Mažeikienė. Interaction between graphite oxide nanoparticles and functionalized molecules: a way to produce and/or stabilize graphene coatings. International Conference „Carbon 2011“. Shanghai, China, 24-29 July (2011).
7. R. Trusovas, G. Račiukaitis, R. Mažeikienė, J. Barkauskas, **I. Stankevičienė**, J. Dakševič. Thermal Conductivity of Laser-treated Graphene/Graphite oxide Coatings. International Conference „Carbon 2011“. Shanghai, China, 24-29 July (2011).

PADĖKOS

Nuoširdžiai dėkoju darbo vadovui prof. dr. Jurgiui Barkauskui už suteiktas žinias, pastabas ir visokeriopą pagalbą studijų doktorantūroje metu.

Dėkoju prof. dr. Remigijui Juškėnui (FTMC Chemijos institutas) už atliktus XRD tyrimus ir konsultacijas.

Taip pat norėčiau padėkoti prof. dr. Algirdui Selskiui (FTMC Chemijos institutas) už atliktą SEM ir EDS mėginių analizę bei vertingus patarimus.

Dėkoju habil. dr. Gediminui Niaurai (FTMC Chemijos institutas) už atliktus Raman'o sklaidos spektroskopijos tyrimus.

Norėčiau padėkoti Organinės chemijos katedros doc. dr. Viktorui Masevičiui už man skirtą laiką ir konsultacijas.

Nuoširdžiai dėkoju visiems kolegoms iš Zolių-Gelių chemijos grupės ir Anglinių medžiagų laboratorijos, ir ypačiai Justinai Dakševič, už pagalbą ir palaikymą.

Literatūros sąrašas

1. S. Iijima. *Nature*, **354** (1991) 56–58.
2. M. Sammalkorpi, A. Krasheninnikov, A. Kuronen, K. Nordlund, K. Kashi. *Phys. Rev. B*, **70** (24) (2004) 2454161-8.
3. E. W. Wong, P. E. Sheehan, C. M. Lieber. *Science* **277** (5334) (1997) 1971-1975.
4. A. Krishnan, E. Dujardin, T. W. Ebbesen, P. N. Yianilos, M. M. J. Treacy. *Phys. Rev. B*, **58** (20) (1998) 14013–14019.
5. R. S. Ruoff, D. Qian, W. K. Liu. *C. R. Physique*, **4** (2003) 993–1008.
6. A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer, R. E. Smalley. *Science*, **273** (5274) (1996) 483-487.
7. C. Schonenberger, A. Bachtold, C. Strunk, J. P. Salvetat, L. Forro. *Appl. Phys. A*, **69** (3) (1999) 283-295.
8. J. Hone, M. Whitney, C. Piskoti, A. Zettl. *Phys. Rev. B*, **59** (4) (1999) 2514-2516.
9. P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, P. L. McEuen. *Phys. Rev. Lett.*, **87** (21) (2001) 2155021-4.
10. N. P. Anuitage, J. C. P. Gabriel, G. Grüner. *J. Appl. Phys.*, **95** (6) (2004) 3228–3230.
11. S. J. Oh, Y. Cheng, J. Zhang, H. Shimoda, O. Zhou. *Appl. Phys. Lett.*, **83** (2003) 2521–2523.
12. W. Zhou, K. I. Winey, J. E. Fischer, T. V. Sreekumar, S. Kumar, H. Kataura. *Appl. Phys. Lett.*, **24** (2004) 2172–2174.
13. X. Yu, R. Rajamani, K. A. Stelson, T. Cui. *Sensors and Actuators A: Physical*, **132** (2) (2006) 626-631.
14. B. I. Kharisov, O. V. Kharissova, H. L. Gutierrez, U. O. Me'ndez. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48** (2009) 572–590.
15. Y. P. Sun, K. F. Fu, Y. Lin, W. J. Huang. *Acc. Chem. Res.*, **35** (12) (2002) 1096–1104.
16. D. Pantarotto, C. D. Partidos, R. Graff, J. Hoebeke, J. P. Briand, M. Prato, A. Bianco. *J. Am. Chem. Soc.*, **125** (20) (2003) 6160–6164.
17. C. Soldano, A. Mahmood, E. Dujardin. *Carbon*, **48** (8) (2010) 2127-2150.

18. C. –S. Woo, C. –H. Lim, C. –W. Cho, B. Park, H. Ju, D. –H. Min, C. –J. Lee, S. – B. Lee. *Microelectronic Engineering*, **84** (5-8) (2007) 1610-1613
19. H. Yu, T. Cao, L. Zhou, E. Gu, D. Yu, D. Jiang. *Sensors and Actuators B: Chemical.*, **119** (2) (2006) 512-515
20. S. Kumar, R. Kumar, V. K. Jindal, L. M. Bharadwaj. *Materials Letters*, **62** (4-5) (2008) 731-734.
21. D. S. Hecht, L. Hu, G. Grüner. *C. Appl. Phys.*, **7** (1) (2007) 60–63.
22. Y. Tu, Y. Lin, W. Yantasee, Z. Ren. *Electroanalysis*, **17** (1) (2005) 79–84.
23. A. Srivastava, O. N. Srivastava, S. Talapatra, R. Vajtai, P. M. Ajayan. *Nature materials*, **3** (2004) 610-614.
24. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov. *Science*, **306** (5696) (2004) 666-669.
25. S. J. Wang, Y. Geng, Q. Zheng, J. –K. Kim. *Carbon*, **48** (6) (2010) 1815 –1823.
26. D. A. Dikin, S. Stankovich, E. J. Zimney, R. D. Piner, G. H. B. Dommett, G. Evmenenko, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff. *Nature*, **448** (2007) 457–460.
27. J. Barkauskas, I. Stankevičienė. *Mendeleev Commun.*, **19** (3) (2009) 123–125,
28. F. Li, H. M. Cheng, Y. T. Xing, P. H. Tan, G. Su. *Carbon*, **38** (14) (2000) 2041–5.
29. L. A. Montoro, J. M. Rosolen. *Carbon*, **44** (15) (2006) 3293–3301.
30. Y. Wang, L. Gao, J. Sun, Y. Q. Liu, S. Zheng, H. Kajiur, Y. Li, K. Noda. *Chem. Phys. Lett.*, **432** (1-3) (2006) 205–8.
31. Y. Q. Liu, L. Gao, J. Sun, S. Zheng, L. Q. Jiang, Y. Wang. *Carbon*, **45** (10) (2007) 1972–8.
32. S. Bandow, S. Asaka, X. Zhao, Y. Ando. *Appl. Phys., A* **67** (1) (1998) 23–27.
33. Y. Kim, D. E. Luzzi. *J. Phys. Chem., B* **109** (35) (2005) 16636–43.
34. J. Barkauskas, I. Stankevičienė, A. Selskis. *Separation and Purification Technology*, **71** (3) (2010) 331–336.
35. У. Гофман, В. Рюдорф, А. Хаас, П. В. Шенк, Ф. Губер, М. Шмайсер, М. Баудлер, Х. – Й. Бехер, Э. Дёнгес, Х. Шмидбаур, П. Эрлих, Х. И. Зайферт. Руководство по неорганическому синтезу: в 6 – ти томах [interaktyvus]. Т. 3. Пер. с нем./Под ред. Г. Брауэра. – Мир, Москва (1985), 3 том, 2113. ISBN: 3-432-02328-6 [žiūrėta 2012 m. kovo 20 d.]. Prieiga per internetą: http://www.ximicat.com/ebook.php?file=neorg_synt_6.djvu&page=1.

36. F. Li, Y. Bao, J. Chai, Q. Zhang, D. Han, L. Niu. *Langmuir*, **26** (14) (2010) 12314–12320.
37. C. N. R. Rao, A. K. Sood, K. S. Subrahmanyam, A. Govindaraj. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48** (42) (2009) 7752 – 7777.
38. C. G. Hu, S. S. Hu. *Langmuir*, **24** (16) (2008) 8890–8897.
39. J. Barkauskas, I. Stankevičienė, J. Dakševič, A. Padarauskas. *Carbon*, **49** (15) (2011) 5373-5381.
40. D. T. Colbert, J. Zhang, S. M. McClure, P. Nikolaev, Z. Chen, J. H. Hafner, et al. *Science*, **266** (1994) 1218–22.
41. Y. Lin, S. Taylor, H. Li, K. A. S. Fernando, L. Qu, W. Wang, L. Gu, B. Zhou, Y. –P. Sun. *J. Mater. Chem.*, **14** (2004) 527–541.
42. Inventors and Assignees: A. Dailly, C. Ahn, R. Yazami, B. T. Fultz. Methods for purifying carbon materials. United States Patent US 2005/0205847 A1. 2005 Sep. 22.
43. C. H. See, A. T. Harris. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46** (4) (2007) 997-1012.
44. Inventor: S. Wilson; Assignee: Luna Innovations Incorporated. Pure-chirality carbon nanotubes and methods. United States Patent US 2006/0104886 A1. 2006 Nov 16.
45. M. S. Amer. Raman Spectroscopy, Fullerenes and Nanotechnology [interaktyvus]. *RSC Nanoscience & Nanotechnology* 13 (2010) 287 [žiūrėta 2012 m. kovo 09 d.]. Prieiga per internetą: <http://books.google.com/>
46. G. Gao, T. Cagin. *Nanotechnology*, **9** (3) (1998) 184-191.
47. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito. *Phys. Rev. B*, **45** (11) (1992) 6234-6242.
48. S. Niyogi, M. A. Hamon, H. Hu, B. Zhao, P. Bhowmik, R. Sen, M. E. Itkis, R. C. Haddon. *Accounts of Chemical Research*, **35** 12 (2002) 1105–1113.
49. H. O. Pierson. Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes: properties, processing and applications [interaktyvus]. Noyes Publications (1993) 399 [žiūrėta 2012 m. kovo 09 d.]. Prieiga per internetą: <http://books.google.com/>
50. Z. Chen, S. Nagase, A. Hirsch, R. C. Haddon, W. Thiel, P. V. R. Schleyer. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **116** (2004) 1578-1580.
51. D. S. Bag, R. Dubey, N. Zhang, J. Xie, V. K. Varadan, D. Lal, G. N. Mathur. *Smart Mater. Struct.*, **13** (2004) 1263–1267.

52. S. C. Tsang, Y. K. Chen, P. J. F. Harris, M. L. H. Green. *Nature*, **372** (1994) 159-162.
53. R. M. Lago, S. C. Tsang, K. L. Lu, Y. K. Chen, M. L. H. Green. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **13** (1995) 1355-1356.
54. J. Liu, A. G. Rinzler, H. Dai, J. H. Hafner, R. K. Bradley, P. J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C. B. Huffman, F. R. -Macias, Y. -S. Shon, T. R. Lee, D. T. Colbert, R. E. Smalley. *Science*, **280** (5367) (1998) 1253-6.
55. H. Hiura, T. W. Ebbesen, K. Tanigaki. *Adv. Mater.*, **7** (3) (1995) 275-276.
56. B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, J. Mofokeng, G. N. Subbanna, C. N. R. Rao. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **29** (21) (1996) 4925-4934.
57. K. C. Hwang. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **2** (1995) 173-174.
58. V. A. Basiuk, C. S. -Morales, E. V. Basiuk, R. M. J. Jacobs, M. Ward, B. T. Chu, R. B. Sim, M. L. H. Green. *J. Mater. Chem.*, **16** (2006) 4420-4426.
59. F. Banhart, J. Kotakoski, A. V. Krasheninnikov. *ACS nano*, **5** (1) (2010) 26-41.
60. A. E. Agboola, R. W. Pike, T. A. Hertwig, H. H. Lou. *Clean. Techn. Environ. Policy*, **9** (4) (2007) 289-311.
61. P. L. Walker Jr., J. F. Rakszawski, G. R. Imperial. *J. Phys. Chem.*, **63** (1959) 133-140.
62. P. -X. Hou, C. Liu, H. -M. Cheng. *Carbon*, **46** (15) (2008) 2003-2025.
63. R. Brukh, S. Mitra. *Chem. Phys. Lett.*, **424** (1-3) (2006) 126-132.
64. Inventors and Assignees: E. I. Kauppinen, D. P. Brown, A. G. Nasibulin, H. Jiang, A. Moisala. Single, multi-walled, functionalized and doped carbon nanotubes and composites thereof. United States Patent US 2007/0148962 A1. 2007 Jun 28.
65. V. Shanov, Y. -H. Yun, M. J. Schulz. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, **41** (4) (2006) 377-390.
66. R. Baltrušis, J. Degutis, G. Dienys, V. Mickevičius, A. Šačkus, P. Vainilavičius. *Organinė chemija, I dalis*. Vilnius: „Žodynas“, 1995, 379 p. ISBN 9986-465-24-9.
67. B. Zheng, Y. Li, J. Liu. *Appl. Phys. A.*, **74** (3) (2002) 345-348.
68. S. Musso, S. Porro, M. Rovere, A. Chiodoni, A. Tagliaferro. *Diamond & Related Materials*, **16** (2007) 1174-1178.
69. S. P. Mitri, S. V. Sotirchos. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **10** (2005) 314-319.
70. S. Hofmanna, M. Cantoro, B. Kleinsorge, C. Casiraghi, A. Parvez, J. Robertson. C. Ducati. *J. Appl. Phys.*, **98** (3) (2005) 0343081-8.

71. J. Jankyl, T. Danis, R. Redhammery, A. Satkay, M. Caplovicova. *Acta Physica Slovaca*, **54** (3) (2004) 285–289.
72. R. Alexandrescu, A. Crunteanu, R. E. Morjan, I. Morjan, F. Rohmund, L. K. L. Falk, G. Ledoux, F. Huisken. *Infrared Physics & Technology*, **44** (1) (2003) 43-50.
73. A. Moisola, A. G. Nasibulin, S. D. Shandakov, H. Jiang, E. I. Kauppinen. *Carbon*, **43** (10) (2005) 2066–2074.
74. L. Valentini, F. Mercuri, I. Armentano, C. Cantalini, S. Picozzi, L. Iozzi, S. Santucci, A. Sgamellotti, J. M. Kenny. *Chem. Phys. Lett.*, **387** (2004) 356-361.
75. H. T. Ham, C. M. Koo, S. O. Kim, Y. S. Choi, I. J. Chung. *Macromol. Res.*, **12** (4) (2004) 384-390.
76. P. X. Hou, S. Bai, Q. H. Yang, C. Liu, H. M. Cheng. *Carbon*, **40** (1) (2002) 81–85.
77. A. R. Harutyunyan, B. K. Pradhan, J. P. Chang, G. G. Chen, P. K. Eklund. *J. Phys. Chem. B*, **106** (34) (2002) 8671–8675.
78. J. L. Zimmerman, R. K. Bradley, C. B. Huffman, R. H. Hauge, J. L. Margrave. *Chem. Mater.*, **12** (5) (2000) 1361–1366.
79. I. W. Chiang, B. E. Brinson, R. E. Smalley, J. L. Margrave, R. H. Hauge. *J. Phys. Chem. B*, **105** (35) (2001) 1157–1161.
80. R. Sen, S. M. Rickard, M. E. Itkis, R. C. Haddon. *Chem. Mater.*, **15** (22) (2003) 4273–4279.
81. L. D. Delzeit, C. J. Delzeit. Carbon nanotube purification. United States Patent, US 6,972,056 B1, Dec. 6, 2005.
82. Y. Q. Xu, H. Q. Peng, R. H. Hauge, R. E. Smalley. *Nano Lett.*, **5** (1) (2005) 163–168.
83. T. Jeong, W. Y. Kim, Y. B. Hahn. *Chem. Phys. Lett.*, **344** (1-2) (2001) 18–22.
84. G. Tobias, L. D. Shao, C. G. Salzmann, Y. Huh, M. L. H. Green. *J. Phys. Chem. B*, **110** (45) (2006) 22318–22322.
85. S. H. Tan, J. C. Goak, S. C. Hong, N. Lee. *Carbon*, **46** (2) (2008) 245–254.
86. D. Tasis, N. Tagmatarchis, V. Georgakilas, M. Prato. *Chem. Eur. J.*, **9** (17) (2003) 4001–4008.
87. C. N. R. Rao, B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, M. Nath. *Chem. Phys. Chem.*, **2** (2) (2001) 78–105.
88. B. Gao, G. Z. Yue, Q. Qiu, Y. Cheng, H. Shimodu, L. Fleming, O. Zhou. *Adv. Mater.*, **13** (23) (2001) 1770–1773.

89. J. H. Hafner, C. L. Cheung, T. H. Oosterkamp, C. M. Lieber. *J. Phys. Chem. B*, **105** (4) (2001) 743–746.
90. M. T. Martinez, M. A. Callejas, A. M. Benito, M. Cochet, T. Seeger, A. Anson, J. Schreiber, C. Gordon, C. Marhic, O. Chauvet, J. L. G. Fierro, W. K. Maser. *Carbon*, **41** (12) (2003) 2247–2256.
91. A. G. Rinzler, J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, C. B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, et al. *Appl. Phys. A*, **67** (1) (1998) 29–37.
92. H. Hu, B. Zhao, M. E. Itkis, R. C. Haddon. *J. Phys. Chem. B*, **107** (50) (2003) 13838–13842.
93. X. L. Zhao, M. Ohkohchi, S. Inoue, T. Suzuki, T. Kadoya, Y. Ando. *Diam. Relat. Mater.*, **15** (4-8) (2006) 1098–1102.
94. Y. H. Wang, H. W. Shan, R. H. Hauge, M. Pasquali, R. E. Smalley. *J. Phys. Chem. B*, **111** (6) (2007) 1249–1252.
95. J. G. Wiltshire, A. N. Khlobystov, L. J. Li, S. G. Lyapin, G. A. D. Briggs, R. J. Nicholas. *Chem. Phys. Lett.*, **386** (4-6) (2004) 239–243.
96. Y. Li, X. B. Zhang, J. H. Luo, W. Z. Huang, J. P. Cheng, Z. Q. Luo, et al. *Nanotechnology*, **15** (11) (2004) 1645–1649.
97. J. Zhang, H. L. Zou, Q. Qing, Y. L. Yang, Q. W. Li, Z. F. Liu, X. Guo, Z. Du. *J. Phys. Chem. B*, **107** (16) (2003) 3712–3718.
98. K. Hernadi, A. Siska, L. Thien-Nga, L. Forro, I. Kiricsi. *Solid State Ionics*, **141-142** (2001) 203–209.
99. I. W. Chiang, B. E. Brinson, A. Y. Huang, P. A. Willis, M. J. Bronikowski, J. L. Margrave, R. E. Smalley, R. H. Hauge. *J. Phys. Chem. B*, **105** (35) (2001) 8297–8301.
100. H. T. Fang, C. G. Liu, C. Liu, F. Li, M. Liu, H. M. Cheng. *Chem. Mater.*, **16** (26) (2004) 5744–5750.
101. K. Yamamoto, S. Akita, Y. Nakayama. *Appl. Phys.*, **31** (8) (1998) L34–6.
102. J. M. Bonard, T. Stora, J. P. Salvetat, F. Maier, T. Stockli, C. Duschl, et al. *Adv. Mater.*, **9** (10) (1997) 827–831.
103. K. B. Shelimov, R. O. Esenaliev, A. G. Rinzler, C. B. Huffman, R. E. Smalley. *Chem. Phys. Lett.*, **282** (5-6) (1998) 429–434.
104. S. Bandow, A. M. Rao, K. A. Williams, A. Thess, R. E. Smalley, P. K. Eklund. *J. Phys. Chem. B*, **101** (44) (1997) 8839–8842.

105. H. Hu, A. P. Yu, E. Kim, B. Zhao, M. E. Itkis, E. Bekyarova, R. C. Haddon. *J. Phys. Chem. B*, **109** (23) (2005) 11520–11524.
106. A. P. Yu, E. Bekyarova, M. E. Itkis, D. Fakhruddinov, R. Webster, R. C. Haddon. *J. Am. Chem. Soc.*, **128** (30) (2006) 9902–9908.
107. S. A. Curran, D. Zhang, W. T. Wondmagegan, A. V. Ellis, J. Cech, S. Roth, D. L. Carroll. *J. Mater. Res.*, **21** (2006) 1071–1077.
108. E. Farkas, M. E. Anderson, Z. H. Chen, A. G. Rinzler. *Chemical Physics Letters*, **363** (1-2) (2002) 111-116.
109. R. Andrews, D. Jacques, D. Qian, E. C. Dickey. *Carbon* **39** (11) (2001) 1681–1687.
110. W. Huang, Y. Wang, G. H. Luo, F. Wei. *Carbon*, **41** (13) (2003) 2585–2590.
111. Y. Wang, J. Wu, F. Wei. *Carbon*, **41** (15) (2003) 2939–2948.
112. Y. A. Kim, H. Muramatsu, T. Hayashi, M. Endo, M. Terrones, M. S. Dresselhaus. *Chem. Phys. Lett.*, **398** (1-3) (2004) 87–92.
113. M. Yudasaka, H. Kataura, T. Ichihashi, L. -C. Qin, S. Kar, S. Iijima. *Nano Lett.*, **1** (9) (2001) 487–489.
114. M. Yudasaka, T. Ichihashi, D. Kasuya, H. Kataura, S. Iijima. *Carbon*, **41** (6) (2003) 1273–1280.
115. A. Koshio, M. Yudasaka, S. Iijima. *J. Phys. Chem. C*, **111** (2007) 10–12.
116. Y. A. Kim, T. Hayashi, K. Osawa, M. S. Dresselhaus, M. Endo. *Chem. Phys. Lett.*, **380** (3-4) (2003) 319–324.
117. Y. L. Yang, L. M. Xie, Z. Chen, M. H. Liu, T. Zhu, Z. F. Liu. *Synthetic Met.*, **155** (3) (2005) 455–460.
118. X. Y. Huang, R. S. Mclean, M. Zheng. *Anal. Chem.*, **77** (19) (2005) 6225–6228.
119. G. S. Duesberg, J. Muster, V. Krstic, M. Burghard, S. Roth. *Appl. Phys. A*, **67** (1) (1998) 117–119.
120. S. Niyogi, H. Hu, M. A. Hamon, P. Bhowmik, B. Zhao, S. M. Rozenzhak, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **123** (2001) 733–734.
121. B. Zhao, H. Hu, S. Niyogi, M. E. Itkis, M. A. Hamon, P. Bhowmik, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **123** (47) (2001) 11673–11677.
122. S. K. Doorn, R. E. Fields, H. Hu, M. A. Hamon, R. C. Haddon, J. P. Selegue, V. Majidi. *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (12) (2002) 3169–3174.

123. S. K. Doorn, M. S. Strano, M. J. O'Connell, E. H. Haroz, K. L. Rialon, R. H. Hauge, et al. *J. Phys. Chem. B*, **107** (25) (2003) 6063–6069.
124. U. Hofmann, R. Holst. *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B*, **72** (1939) 754–771.
125. G. Ruess. *Monatsh. Chem.*, **76** (1946) 381–417.
126. W. Scholz, H. P. Boehm, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **369** (3-6) (1969) 327–340.
127. T. Nakajima, A. Mabuchi, R. Hagiwara. *Carbon*, **26** (3) (1988) 357–361.
128. H. He, T. Riedl, A. Lerf, J. Klinowski. *J. Phys. Chem.*, **100** (51) (1996) 19954–19958.
129. A. Lerf, H. He, M. Forster, J. Klinowski. *J. Phys. Chem. B*, **102** (23) (1998) 4477–4482.
130. A. Lerf, H. He, T. Riedl, M. Forster, J. Klinowski. *Solid State Ionics*, **101–103**, Part 2 (1997) 857–862.
131. A. Buchsteiner, A. Lerf, J. Pieper. *J. Phys. Chem. B*, **110** (45) (2006) 22328–22338.
132. H. P. Boehm, W. Scholz, *Z. Anorg. Alleg. Chem.*, **335** (1965) 74–79.
133. T. Szabo, O. Berkesi, P. Forgo, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis, I. Dekany. *Chem. Mater.*, **18** (11) (2006) 2740–2749.
134. K. P. Loh, Q. Bao, G. Eda, M. Chhowalla. *Nature Chemistry*, **2** (2010) 1015–1024.
135. W. Gao, L. B. Alemany, L. Ci, P. M. Ajayan. *Nature Chemistry*, **1** (2009) 403–408.
136. D. Zhan, Z. Ni, W. Chen, L. Sun, Z. Luo, L. Lai, T. Yu, A. T. S. Wee, Z. Shen. *Carbon*, **49** (4) (2011) 1362–1366.
137. I. Jung, M. Vaupel, M. Pelton, R. Piner, D. A. Dikin, S. Stankovich, J. An, R. S. Ruoff. *J. Phys. Chem. C*, **112** (23) (2008) 8499–8506.
138. A. K. Geim, K. S. Novoselov. *Nature Materials*, **6** (3) (2007) 183–191.
139. C. Srinivasan. *Current Science*, **92** (10) (2007) 1338–1339.
140. D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff. *Chem. Soc. Rev.*, **39** (2010) 228–240.
141. W. S. Hummers, R. E. Offeman. *J. Am. Chem. Soc.*, **80** (1958) 1339.
142. M. J. Allen, V. C. Tung, R. B. Kaner. *Chem. Rev.*, **110** (2010) 132–145.
143. O. –Y. Kwon, S. –W. Choi, K. –W. Park, Y. –B. Kwon. *J. Ind. Eng. Chem.*, **9** (6) (2003) 743–747.

144. B. C. Brodie. *Ann. Chim. Phys.*, **59** (1860) 466-472.
145. L. Staudenmaier. *Ber. Deut. Chem. Ges.*, **31** (1898) 1481-1499.
146. J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martinez-Alonso, J. M. D. Tascón. *Langmuir*, **24** (19) (2008) 10560–10564.
147. S. Park, R. S. Ruoff. *Nature Nanotechnology*, **4** (2009) 217-224.
148. H. –K. Jeong, Y. P. Lee, M. H. Jin, E. S. Kim, J. J. Bae, Y. H. Lee. *Chem. Phys. Lett.*, **470** (4-6) (2009) 255–258.
149. M. J. McAllister, J. -L. Li, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, A. A. Abdala, J. Liu, M. Herrera-Alonso, D. L. Milius, R. Car, R. K. Prud'homme, I. A. Aksay. *Chem. Mater.*, **19** (18) (2007) 4396–4404.
150. D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu, J. M. Tour. *ACS nano*, **4** (2010) 4806–4814.
151. T. Chen, B. Zeng, J. L. Liu, J. H. Dong, X. Q. Liu, Z. Wu, X. Z. Yang, Z. M. Li. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **188** (1) (2009) 012051.
152. S. Chandra, S. Sahu, P. Pramanik. *Materials Science and Engineering B*, **167** (3) (2010) 133–136.
153. X. Geng, L. Niu, Z. Xing, R. Song, G. Liu, M. Sun, G. Cheng, H. Zhong, Z. Liu, Z. Zhang, L. Sun, H. Xu, L. Lu, L. Liu. *Adv. Mater.*, **22** (5) (2010) 638-642.
154. N. I. Kovtyukhova, P. J. Ollivier, B. R. Martin, T. E. Mallouk, S. A. Chizhik, E. V. Buzaneva, A. D. Gorchinskiy. *Chem. Mater.*, **11** (3) (1999) 771-778.
155. G. Eda, M. Chhowalla. *Adv. Mater.*, **22** (22) (2010) 2392–2415.
156. J. Chattopadhyay, A. Mukherjee, C. E. Hamilton, J. H. Kang, S. Chakraborty, W. Guo, K. F. Kelly, A. R. Barron, W. E. Billups. *J. Am. Chem. Soc.*, **130** (16) (2008) 5414–5415.
157. Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts, R. S. Ruoff. *Adv. Mater.*, **22** (35) (2010) 3906-3924.
158. L. –X. Dong, Q. Chen. *Front. Mater. Sci. China*, **4** (1) (2010) 45–51.
159. D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson. *Nano Lett.*, **8** (12) (2008) 4373–4379.
160. S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff. *Carbon*, **45** (7) (2007) 1558–1565.
161. 350. H. C. Schniepp, J. -L. Li, M. J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D. H. Adamson, R. K. Prud'homme, R. Car, D. A. Saville, I. A. Aksay. *J. Phys. Chem. B*, **110** (17) (2006) 8535–8539.

162. W. A. de Heer, C. Berger, X. Wu, P. N. First, E. H. Conrad, X. Li, T. Li, M. Sprinkle, J. Hass, M. L. Sadowski, M. Potemski, G. Martinez. *Solid State Commun.*, **143** (1-2) (2007) 92-100.
163. K. V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G. L. Kellogg, L. Ley, J.L. McChesney, T. Ohta, S. A. Reshanov, J. Rohrl, E. Rotenberg, A. K.Schmid, D. Waldmann, H. B. Weber, T. Seyller. *Nat. Mater.*, **8** (2009) 203-207.
164. X. S. Li, W. W. Cai, L. Colombo, R. S. Ruoff. *Nano Lett.*, **9** (12) (2009) 4268-4272.
165. A. Reina, H. B. Son, L. Y. Jiao, et al. *J. Phys. Chem. C*, **112** (46) (2008) 17741–17744.
166. X. S. Li, W. W. Cai, J. An, et al. *Science*, **324** (5902) (2009) 1312–1314.
167. Reina, X. T. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. B. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, J. Kong. *Nano Letters*, **9** (1) (2009) 30–35.
168. J. N. Coleman. *Adv. Funct. Mater.*, **19** (23) (2009) 3680-3695.
169. Y. Hernandez, M. Lotya, D. Rickard, S. D. Bergin, J. N. Coleman. *Langmuir*, **26** (5) (2010) 3208-3213.
170. V. C. Tung, M. J. Allen, Y. Yang, et al. *Nature Nanotechnology*, **4** (1) (2009) 25–29.
171. A. Celzard, J. F. Mareche, G. Furdin. *Progress in materials Science*, **50** (1) (2005) 93-179.
172. S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff. *Nature*, **442** (2006) 282-286.
173. A. B. Bourlinos, D. Gournis, D. Petridis, T. Szabo, A. Szeri, I. Dekany. *Langmuir*, **19** (15) (2003) 6050-6055.
174. N. Mohanty, A. Nagaraja, J. Armesto, V. Berry. *Small*, **6** (2) (2009) 226-231.
175. X. Fan, W. Peng, Y. Li, X. Li, S. Wang, G. Zhang, F. Zhang. *Adv. Mater.*, **20** (23) (2008) 4490-4493.
176. Y. Zhou, Q. Bao, L. A. L. Tang, Y. Zhong, K. P. Loh. *Chem. Mater.*, **21** (13) (2009) 2950-2956.
177. G. Eda, M. Chhowalla. *Nano Lett.*, **9** (2) (2009) 814–818.
178. M. Zhou, Y. L. Wang, Y. M. Zhai, J. F. Zhai, W. Ren, F. A. Wang, S. J. Dong. *Chem. Eur. J.*, **15** (25) (2009) 6116-6120.

179. Z. Wang, X. Zhou, J. Zhang, F. Boey, H. Zhang. *J. Phys. Chem. C*, **113** (32) (2009) 14071-14075.
180. I. A. Aksay, D. L. Milius, S. Korkut, R. K. Prud'homme. Functionalized Graphene Sheets Having High Carbon to Oxygen Ratios. United States Patent, US 2011/0114897 A1, May 19, 2011.
181. D. Kosynkin, A. Higginbotham, A. Sinitskii, J. Lomeda, A. Dimiev, K. Price, J. Tour. *Nature*, **458** (2009) 872–876.
182. M. Terrones. *ACS Nano*, **4** (4) (2010) 1775-1781.
183. A. Banerjee, H. Grebel. *Nanotechnology*, **19** (36) (2008) 365303 1-5.
184. B. Xu, T. Li, X. Liu, X. Lin, J. Li. *Thin Solid Films*, **515** (17) (2007) 6726-6729.
185. A. Barreiro, D. Selbmann, T. Pichler, K. Biedermann, T. Gemming, M. H. Rummeli, U. Schwalke, B. Büchner. *Appl. Phys. A*, **82** (4) (2006) 719-725.
186. C. G. Hu, W. L. Wang, K. J. Liao, G. B. Liu, Y. T. Wang. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **65** (10) (2004) 1731-1736.
187. P. Cao, D. Zhu, W. Liu, X. Ma. *Vacuum*, **81** (8) (2007) 953-957.
188. B. S. Shim, N. A. Kotov. *Langmuir*, **21** (21) (2005) 9381–9385.
189. X. Zhang, T. Liu, T. V. Sreekumar, S. Kumar, V. C. Moore, R. H. Hauge, R. E. Smalley. *Nano Lett.*, **3** (9) (2003) 1285–1288.
190. V. V. Tsukruk, H. Ko, S. Peleshanko. *Phys. Rev. Lett.*, **92** (6) (2004) 1–4.
191. N. P. Armitage, J. –C. P. Gabriel, G. Gruner. *J. Appl. Phys.*, **95** (6) (2004) 3228-3230.
192. K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J. H. Ahn, P. Kim, J. Y. Choi, B. H. Hong. *Nature*, **457** (2009) 706-710.
193. J. H. Chen, C. Jang, S. D. Xiao, M. Ishigami, M. S. Fuhrer. *Nat. Nanotechnol.*, **3** (2008) 206-209.
194. L. Berhan, Y. B. Yi, A. M. Sastry, E. Munoz, M. Selvidge. R. Baughman. *J. Appl. Phys.*, **95** (8) (2004) 4335–4345.
195. D. Li, M. B. Muller, S. Gilje, R. B. Kaner, G. G. Wallace. *Nat. Nano.*, **3** (2) (2008) 101–5.
196. G. Eda, G. Fanchini, M. Chhowalla. *Nat. Nanotechnol.*, **3** (5) (2008) 270–4.
197. P. Blake, P. D. Brimicombe, R. R. Nair, T. J. Booth, D. Jiang, F. Schedin, et al. *Nano Letters*, **8** (6) (2008) 1704–8.

198. J. T. Robinson, M. Zalalutdinov, J. W. Baldwin, E. S. Snow, Z. Wei, P. Sheehan, B. H. Houston. *Nano Lett.*, **8** (10) (2008) 3441-3445.
199. H. Yamaguchi, G. Eda, C. Mattevi, H. Kim, M. Chhowalla. *ACS nano*, **4** (1) (2010) 524–528.
200. S. Watcharotone, D. A. Dikin, S. Stankovich, R. Piner, I. Jung, G. H. B. Dommett, G. Evmenenko, S. E. Wu, S. F. Chen, C. P. Liu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff. *Nano Lett.*, **7** (7) (2007) 1888-1892.
201. C. Mattevi, G. Eda, S. Agnoli, S. Miller, K. A. Mkhoyan, O. Celik, D. Mastrogiovanni, G. Granozzi, E. Garfunkel, M. Chhowalla. *Adv. Funct. Mater.*, **19** (2009) 2577-2583.
202. C. Hu, Z. Chen, A. Shen, X. Shen, J. Li, S. Hu. *Carbon*, **44** (3) (2006) 428–434.
203. L. J. Cote, F. Kim, J. X. Huang. *J. Am. Chem. Soc.*, **131** (3) (2009) 1043-1049.
204. C. Chen, Q. –H. Yang, Y. Yang, W. Lv, Y. Wen, P. –X. Hou, M. Wang, H. –M. Cheng. *Adv. Mater.*, **21** (29) (2009) 3007-3011.
205. Y. Chen, X. Zhang, P. Yu, Y. Ma. *Chem. Commun.*, **27** (2009) 4527–4529.
206. S. Gilje, S. Han, M. Wang, K. L. Wang, R. B. Kaner. *Nano Letters*, **7** (11) (2007) 3394–3398.
207. C. Gomez-Navarro, R. T. Weitz, A. M. Bittner, M. Scolari, A. Mews, M. Burghard, et al. *Nano Letters*, **7** (11) (2007) 3499–3503.
208. J. S. Bunch, A. M. van der Zande, S. S. Verbridge, I. W. Frank, D. M. Tanenbaum, J. M. Parpia, et al. *Science*, **315** (5811) (2007) 490–493.
209. C. Berger. *The Journal of Physical Chemistry B*, **108** (52) (2004) 19912–19916.
210. C. Berger, Z. M. Song, X. B. Li, et al. *Science*, **312** (5777) (2006) 1191-1196.
211. R. Andrews, M. C. Weisenberger, D. Qian, M. S. Meier, K. Cassity, P. E. Yeary. Carbon Nanotubes, Multi-Walled [interaktyvus]. *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, (2011). Published by John Wiley & Sons, Ltd [žiūrėta 2012 m. kovo 30 d.]. Prieiga per internetą: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9781119951438.eibc0323/full>
212. M. C. Schnitzler, M. M. Oliveira, D. Ugarte, A. J. G. Zarbin. *Chemical Physics Letters* **381** (5-6) (2003) 541-548.
213. R. Sen, A. Govindaraj, C. N. R. Rao. *Chem. Mater.*, **9** (10) (1997) 2078-2081.
214. S. Musso, S. Porro, M. Rovere, M. Giorcelli, A. Tagliaferro. *Journal of Crystal Growth*, **310** (2008) 477-483.

215. S. Chaisitsak, J. Nukeaw, A. Tuantranont. *Diamond & Related Materials*, **16** (11) (2007) 1958-1966.
216. M. C. Schnitzler, A. J. G. Zarbin. *J. Nanopart. Res.*, **10** (4) (2008) 585-597.
217. X. -Y. Liu, B. -C. Huang, N. J. Coville. *Carbon* **40** (15) (2002) 2791-2799.
218. C. -S. Kuo, A. Bai, C. -M. Huang, Y. -Y. Li, C. -C. Hu, C. -C. Chen. *Carbon*, **43** (13) (2005) 2760-2768.
219. F. Rohmund, L. K. L. Falk, E. E. B. Campbell. *Chemical Physics Letters*, **328** (4-6) (2000) 369-373.
220. I. W. Chiang, B. E. Brinson, A. Y. Huang, P. A. Willis, M. J. Bronikowski, J. L. Margrave, R. E. Smalley, R. H. Hauge. *J. Phys. Chem. B*, **105** (35) (2001) 8297-8301.
221. C. J. Lee, S. C. Lyu, H. -W. Kim, C. -Y. Park, C. -W. Yang. *Chemical Physics Letters*, **359** (1-2) (2002) 109-114.
222. N. A. Ivanova, A. A. Onischuk, S. di Stasio, A. M. Baklanov, G. A. Makhov. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **40** (7) (2007) 2071-2082.
223. A. Ricca. *Chemical Physics Letters*, **350** (3-4) (2001) 313-317.
224. A. Moisala, A. G. Nasibulin, D. P. Brown, H. Jiang, L. Khriachtchev, E. I. Kauppinen. *Chemical Engineering Science*, **61** (13) (2006) 4393-4402.
225. S. C. Lyu, H. W. Kim, S. J. Kim, J. W. Park, C. J. Lee. *Appl. Phys. A*, **79** (3) (2004) 697-700.
226. C. J. Lee, S. C. Lyu, H. -W. Kim, J. H. Lee, K. I. Cho. *Chemical Physics Letters*, **359** (1-2) (2002) 115-120.
227. H. Hou, Z. Jun, F. Weller, A. Greiner. *Chem. Mater.*, **15** (16) (2003) 3170-3175.
228. B. -R. Shen, H. Shen, Y. -X. Pan, T. -F. Chen, X. -E. Cai. *J. Phys. Chem.*, **215** (11) (2001) 1413-1418.
229. V. Carles, P. Alphonse, P. Tailhades, A. Rousset. *Thermochimica Acta*, **334** (1-2) (1999) 107-113.
230. Y. Fang, D. Agrawal, G. Skandan, M. Jain. *Materials Letters*, **58** (2004) 551-554.
231. L. Ni, K. Kuroda, L. -P. Zhou, T. Kizuka, K. Ohta, K. Matsuishi, J. Nakamura. *Carbon*, **44** (2006) 2265-2272.
232. H. P. Boehm. *Adv. Catal.*, **16** (1966) 179.
233. K. Laszlo, K. Josepovits, E. Tombacz. *Anal. Sci.*, **17** (2001) i1741-i1744.

234. R. Yudianti, H. Onggo, Sudirman, Y. Saito, T. Iwata, J. Azuma. *The Open Materials Science Journal*, **5** (2011) 242-247.
235. R. Makuška, G. Buika, S. Budrienė, A. Vareikis, J. Kiverienė, A. Žemaitaitis, K. Beleška, J. V. Gražulevičius, K. Radzevičius. Polimerų sintezė ir tyrimas. Vilnius: Vilniaus universiteto I-kla, 2006. 267 p. ISBN: 9986-19-939-5.
236. J. Clayden, N. Greeves, P. Wothers, S. Warren. *Organic Chemistry*. Oxford University Press, 2000. 1408 p. ISBN: 0-19-850346-6.
237. V. S. Soldatov. *React. Funct. Polym.* **38** (2-3) (1998) 73–112.
238. A. M. Puziy, O. I. Poddubnaya, A. Martinez-Alonso, F. Suarez-Garcia, J. M. D. Tascon. *Carbon*, **43** (14) (2005) 2857–68.
239. H. A. Al-Muallem. *J. Appl. Polym. Sci.* **119** (3) (2011) 1477–85.
240. M. A. Rodriguez, D. W. Armstrong. *J. Chromatogr. B*, **800** (1–2) (2004) 7–25.
241. R. Barbucci, M. Casolaro, A. Magnani, C. Roncolini. *Macromolecules*, **24** (6) (1991) 1249–52.
242. R. D. Porasso, J. C. Benegas, M. A. G. T. Van den Hoop, S. Paoletti. *Biophys. Chem.* **86** (1) (2000) 59–69.
243. J. Barkauskas, I. Žaržojūtė, A. Kareiva. *Chemija*, **18** (2) (2007) 12–16.
244. C. J. van Oss, R. J. Good, M. K. Chaudhury. *Langmuir*, **4** (1988) 884.
245. I. Yildirim. Surface Free Energy Characterization of Powders (1-2) [interaktyvus]. Doctoral dissertation: Mining and Minerals Engineering. Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University. Blacksburg, Virginia, 2001. [žiūrėta 2012 m. kovo 17d.]. Prieiga per internetą: <http://scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-05042001-163337/>
246. K. L. Mittal (Ed.). Contact Angle, Wettability and Adhesion, Vol. 5 [interaktyvus]. VSP, 2008. 3-295 p. ISBN: 978 90 04 16932 6. [žiūrėta 2012 m. kovo 09 d.]. Prieiga per internetą: <http://books.google.com/>
247. N. A. Kumar, H. S. Ganapathy, J. S. Kim, Y. S. Jeong, Y. T. Jeong. *European Polymer Journal*, **44** (2008) 579–586.
248. D. Mickevičius. Cheminės analizės metodai, (Spektrinė analizė 1 d.). Vilnius: Žiburio I-kla, 1998. 408 p. ISBN: 9986-524-20-2.
249. A. Jorio, M. A. Pimenta, A. G. S. Filho, R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus. *New Journal of Physics*, **5** (2003) 1391–13917.
250. Y. Xu, W. Hong, H. Bai, C. Li, G. Shi. *Carbon*, **47** (2009) 3538-3543.

251. M. Seredych, T. J. Bandosz. *J. Phys. Chem. C*, **111** (2007) 15596-15604.
252. A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiragi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, A. K. Geim. *Phys. Rev. Lett.*, **97** (18) (2006) 187401-5.
253. J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, et al. *Langmuir*, **25** (10) (2009) 5957-5968.
254. M. F. Islam, E. Rojas, D. M. Bergey, A. T. Johnson, A. G. Yodh. *Nano Lett.*, **3** (2) (2003) 269-273.
255. S. Nuriel, L. Liu, A. H. Barber, H. D. Wagner. *Chemical Physics Letters*, **404** (2005) 263–266.
256. Z. Yang, Z. Cao, H. Sun, Y. Li. *Adv. Mater.*, **20** (2008) 2201–2205.
257. Z. Yermiyahu, I. Lapides, S. Yariv. *Appl. Clay. Sci.*, **37**(1–2) (2007) 1–11.
258. H. Y. Lee, X. Song, H. Park, M. H. Baik, D. Lee. *J. Am. Chem. Soc.*, **132** (38) (2010) 12133–44.
259. K. Hunger. *Industrial dyes: chemistry, properties, application*. Wiley-VCH: Weinheim; 2003.
260. P. G. Ren, D. X. Yan, X. Ji, T. Chen, Z. M. Li. *Nanotechnology*, **22** (5) (2011) 055705.
261. W. Li, W. A. J. Hazard. *Mater.*, **160** (2008) 173-180.
262. S. Datta, M. Htet, D. C. Webster. *Macromol. Mater. Eng.*, **296** (1) (2011) 70–82.
263. C. E. Bonancea, G. M. do Nascimento, M. L. de Souza, M. L. A. Temperini, P. Corio. *Appl. Catal. B*, **69** (2006) 34–42.
264. A. Elhaddaoui, J. C. Merlin, A. Delacourte, S. J. Turrell. *Molec. Struct.*, **267** (1992) 113-116.
265. T. M. Cooper, M. O. Stone. *Langmuir*, **14** (1998) 6662-6668.
266. P. Mukhopadhyay, R. K. Gupta. *Plast. Eng.*, **67** (1) (2011) 32-42.
267. J. Barkauskas, J. Dakševič, R. Juškėnas, R. Mažeikienė, G. Niaura, G. Račiukaitis, A. Selskis, I. Stankevičienė, R. Trusovas. *J. Mater. Sci.*, **47** (15) (2012) 5852-5860.