

VILNIAUS UNIVERSITETAS  
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

JUSTINA GAIDUKEVIČ

NANOSTRUKTŪRINIŲ GRAFENO KATALIZATORIŲ, KATALIZATORIŲ  
NEŠIKLIŲ IR DANGŲ SINTEZĖ BEI TYRIMAS

Daktaro disertacijos santrauka  
Fiziniai mokslai, chemija (03 P)

Vilnius, 2017

Disertacija parengta 2013-2017 metais Vilniaus universitete, Chemijos ir geomokslų fakultete.

**Mokslinis vadovas:**

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

**Mokslinis konsultantas:**

Prof. dr. habil. Mieczysław Kozłowski (Adomo Mickevičiaus universitetas Poznanėje, Lenkija, fiziniai mokslai, chemija – 03 P).

Disertacija ginama viešame disertacijos gynimo tarybos posėdyje:

**Pirmininkas:**

Prof. dr. Aldona Beganskienė (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03 P).

**Nariai:**

Dr. Virginijus Bukauskas (Fizinių ir technologijos mokslų centras, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08 T);

Prof. habil. dr. Aivaras Kareiva (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03 P);

Dr. Loreta Tamašauskaitė – Tamašiūnaitė (Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, chemija – 03 P);

Dr. Sigita Trabesinger (Paul Scherrer institutas, Šveicarija, fiziniai mokslai, chemija – 03 P).

Disertacija bus ginama viešame disertacijos gynimo tarybos posėdyje 2017 m. lapkričio mėn. 3 d. 14 val. Vilniaus universiteto Chemijos ir geomokslų fakulteto Neorganinės chemijos auditorijoje. Adresas: Naugarduko 24, LT – 03225 Vilnius, Lietuva. Tel.: 2193108. Faksas: 2330987.

Disertacijos santrauka išsiuntinėta 2017 m. spalio mėn. 3 d.

Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus universiteto ir FTMC bibliotekose bei VU interneto svetainėje adresu: [www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius](http://www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius)

VILNIUS UNIVERSITY  
CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY

JUSTINA GAIDUKEVIČ

NANO-STRUCTURED GRAPHENE CATALYSTS, CATALYST SUPPORTS AND  
COATINGS: SYNTHESIS AND INVESTIGATION

Summary of doctoral dissertation  
Physical Sciences, Chemistry (03 P)

Vilnius, 2017

The dissertation was carried out at the Vilnius University in the period of 2013–2017.

**Scientific supervisor:**

Prof. dr. Jurgis Barkauskas (Vilnius University, Physical Sciences, Chemistry – 03 P).

**Scientific consultant:**

Prof. dr. habil. Mieczysław Kozłowski (Adam Mickiewicz University in Poznań, Poland, Physical Sciences, Chemistry – 03 P).

Evaluation board:

**Chairman:**

Prof. dr. Aldona Beganskienė (Vilnius University, Physical Sciences, Chemistry – 03 P).

**Members:**

Dr. Virginijus Bukauskas (Center for Physical Sciences and Technology, Technological Sciences, Materials Engineering – 08 T);

Prof. habil. dr. Aivaras Kareiva (Vilnius University, Physical Sciences, Chemistry – 03 P);

Dr. Loreta Tamašauskaitė – Tamašiūnaitė (Center for Physical Sciences and Technology, Physical Sciences, Chemistry – 03 P);

Dr. Sigita Trabesinger (Paul Scherrer Institute, Switzerland, Physical Sciences, Chemistry – 03 P).

The official discussion will be held at 2 p.m. on the 3<sup>rd</sup> of November, 2017 at the public meeting of the council at the Inorganic Chemistry lecture hall of the Faculty of Chemistry and geosciences. Address: Naugarduko 24, LT – 032258, Vilnius, Lithuania.

Summary of the doctoral dissertation was mailed on the 3<sup>rd</sup> of October, 2017.

The dissertation is available at the Libraries of Vilnius University and Center for Physical Sciences and Technology and online at [www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius](http://www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius)

## SANTRUMPOS

GO	grafeno oksidas;
GrO	grafito oksidas;
ORR	deguonies redukcijos reakcija;
PET	polietileno tereftalatas;
TRGO	termiškai redukuotas grafeno oksidas;
PC	polikarbonatas;
SEM	skenuojanti elektroninė mikroskopija;
XRD	Rentgeno spindulių difrakcinė analizė (angl. X-ray Diffraction Analysis);
FTIR	Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija;
FWHM	pusplotis (angl. Full Width at Half Maximum);
XPS	Rentgeno fotoelektronų spektroskopija;
R.E.	ryšio energija;
BET	Brunauerio-Emeto-Telerio analizė;
$S_{\text{BET}}$	bendras paviršiaus plotas;
$S_{\text{EXT}}$	išorinis paviršiaus plotas;
$V_{\text{tot}}$	bendras porų tūris;
RRME	riebalų rūgščių metilo esteris;
$(\text{SCN})_n$	politiocianogenas;
TG/DTG	termogravimetrinė ir diferencinė termogravimetrinė analizė;
TSV	tiesinio skleidimo ciklinė voltamperometrija;
EPT	elektronų pernašos tarpininkai;
PEI	polietileniminas;
PVA	polivinilalkoholis;
PEO	polietilenoksidai;
AA	adipo rūgštis;
PVP	polivinilpirolidonai;
SDS	natrio dodeciltetraoksosulfatas;
HEC	2–hidroksietil celiuliozė.

## IVADAS

Aplinkosaugos problemos šiuo metu yra ypač aktualios. Jos gali būti sprendžiamos gaminant alternatyvaus kuro rūšis, mažinant gamybos metu išsiskiriančių kenksmingų šalutinių produktų kiekį, tvarkant aplinką ir užkertant kelią taršai ateityje, kovojant su globalinio atšilimo problemomis ir kitais būdais. Tokios ekologinės ir ekonominės problemos verčia domėtis komerciškai svarbių procesų pertvarkymu, siekiant išvengti kenksmingų medžiagų naudojimo ir toksiškų atliekų susidarymo. Heterogeniniai katalizatoriai, be abejonės, vaidina svarbų vaidmenį nežalingų aplinkai procesų, susijusių su naftos chemija ir cheminių medžiagų gamyba, plėtroje. Katalizinių procesų, kurių metu cheminė energija yra gaunama iš atsinaujinančių šaltinių, kūrimas yra viena aktualiausių ir sudėtingiausių šiuolaikinio mokslo problemų.

Katalizė yra ypač svarbi šiuolaikinėse chemijos technologijose. Daugiau nei 90% visų parduodamų cheminių produktų yra pagaminti, naudojant katalizatorius tam tikrose gamybos stadijose. Plačiausiai naudojamos katalizinės medžiagos yra taurieji metalai (Pt, Rh, Pd), metalų oksidai, hibridinės ar kompozitinės struktūros su aktyviais metaliniais centrais ir metalo organiniai junginiai. Nors metališkieji katalizatoriai yra svarbūs daugelyje pramonės procesų, tačiau jie turi nemažai trūkumų, nes yra brangūs ir kenksmingi aplinkai, greitai praranda aktyvumą veikiant įvairioms medžiagoms. Be to, reakcijos sistemose esantys tauriųjų metalų likučiai gali apsunkinti produktų gryninimą. Todėl katalizatorių kūrimas iš tvarių medžiagų, kuriose nėra metalų, galėtų būti puikus būdas, siekiant pašalinti šiuos trūkumus. Šiuo metu daug mokslinių tyrimų yra atliekama siekiant sukurti geresnėmis fizikocheminėmis savybėmis pasižyminčius nanostruktūrinius katalizatorius

Pastarąjį dvidešimtmetį anglinių nanomedžiagų naudojimas katalizėje buvo itin reikšmingas. Anglinės medžiagos, tokios kaip anglies suodžiai, angliniai nanovamzdeliai, grafenas ir jo dariniai, yra svarbūs komponentai daugelyje katalizinių sistemų. Jie buvo naudojami kaip efektyvūs katalizatoriai arba kaip aktyvių medžiagų nešikliai. Iš visų anglinių medžiagų daugiausiai dėmesio, kuriant naujus katalizatorius, sulaukė grafenas ir jo dariniai. Tai lėmė keletas reikšmingų šių medžiagų privalumų lyginant su kitomis anglies alotropinėmis atmainomis. Grafeno teorinis savitasis paviršiaus plotas yra  $2630 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , o tai dvigubai daugiau nei vienasienių anglinių nanovamzdelių ir daug daugiau nei anglies suodžių ar aktyvintos anglies. Dėl savo struktūros grafenas yra patrauklus metalų, oksidų, fermentų ir kitų anglinių nanomedžiagų katalizatorių 2D nešiklis. Be to, geras grafeno elektronų judrumas palengvina elektronų pernašą katalizinių reakcijų metu, pagerina sistemų katalizinį aktyvumą. Ši nauja anglies alotropinė atmaina taip pat pasižymi geru cheminiu, terminiu, ir elektrocheminiu stabilumu, mechaniniu

atsparumu, kurie gali padidinti katalizatorių tarnavimo laiką. Galiausiai, grafeninės medžiagos, ypač chemiškai modifikuoto grafeno dariniai, tokie kaip grafeno oksidas (GO) ir redukuotas GO, yra perspektyvūs katalizatoriai ir gali būti patrauklūs kaip sudedamosios dalys kuriant naujus katalizatorius. Be to, šios medžiagos gaunamos pigiai dideliais kiekiais iš grafito ir grafito oksido (GrO). Naujų katalizinių medžiagų tyrimas arba jau esamų katalizinių sistemų optimizavimas yra labai svarbus, siekiant padidinti katalizatoriaus efektyvumą, dėl kurio padidėja produktų išeiga ir grynumas.

Grafeninės medžiagos yra plačiai naudojamos membranų ir dangų pavidalu. Grafeno dangos yra vienos perspektyviausių, nes gali būti panaudojamos kaip universalios fermentų imobilizavimo platformos, kurios yra ypač svarbios kuriant fermentines bioanalitines sistemas. Tačiau, norint pritaikyti grafeno dangas, jos turi būti perkeltos ant elastingo, skaidraus ar kito pasirinkto pagrindo. Perkėlimo metu svarbu, kad dangos struktūra pakistų kuo mažiau, todėl būtina parinkti optimalias perkėlimo sąlygas, o tai reikalauja daug laiko ir gamybos sąnaudų.

**Pagrindinis šio tyrimo tikslas** buvo sukurti grafenines nanomedžiagas ir pritaikyti jas katalizatoriais biodyzelino gamyboje ar elektrocheminės deguonies redukcijos reakcijoje (ORR), o taip pat fermento nešikliais biojutikliuose. Papildomas tikslas buvo paruošti GO dangas ir optimizuoti jų perkėlimo procesą ant skaidraus polietileno tereftalato (PET) pagrindo. Šiems tikslams įgyvendinti buvo suformuluoti tokie disertacijos uždaviniai:

1. Susintetinti ir charakterizuoti GO ir termiškai redukuotą grafeno oksidą (TRGO), taip pat sukurti optimizuotą metodą, leidžiantį susintetinti skirtingomis savybėmis pasižyminčias TRGO frakcijas.
2. Paruošti ir charakterizuoti rūgštinius ar bazinius TRGO katalizatorius bei iširti jų katalizinį aktyvumą rapsų aliejaus peresterinimo reakcijoje su metanoliu.
3. Mechanocheminiu būdu, panaudojant GrO ir KSCN, susintetinti naują elektrokataliziškai aktyvią nanokompozitinę medžiagą ir iširti jos struktūrą bei įvertinti šio katalizatoriaus efektyvumą elektrokatalizinėje deguonies redukcijos reakcijoje.
4. Paruošti GO dangas ant polikarbonato (PC) membraninio filtro ir optimizuoti jų perkėlimo sąlygas ant skaidraus PET pagrindo, panaudojant dviejų etapų optimizavimo procesą (Plackett–Burman'o ir eksperimento planavimą simplekso metodu).

## **Mokslinis naujumas**

1. Sukurta vertikali GrO terminės redukcijos sistema, leidžianti gauti skirtingomis savybėmis pasižyminčias TRGO frakcijas, kurios buvo panaudotos fermentų nešikliais biojutikliuose.
2. Mūsų žiniomis, paruošti grafeniniai katalizatoriai pirmą kartą buvo panaudoti rapsų aliejaus peresterinimo reakcijoje su metanoliu. Taip pat buvo įrodyta, kad katalizatorius, gautas TRGO funkcionalizuojant 4–aminobenzenosulfonine rūgštimi, yra perspektyvi alternatyva komerciniam rūgštiniam katalizatoriui Amberlyst 15.
3. Siekiant pagaminti efektyvų bimetalių elektrokatalizatorių ant katodo vykstančiai ORR buvo paruošta nauja grafeninė nanokompozitinė medžiaga, turinti neorganinio polimero politiocianogeno. Elektrocheminiai matavimai parodė, kad gautas produktas buvo 5 kartus efektyvesnis lyginant su komerciniu Pt katalizatoriumi.
4. GO dangų gamybai ant PC membraninio filtro buvo panaudotas originalus, laboratorijoje sukurtas, filtravimo į tirpalą metodas. Taip pat pirmą kartą GO dangų perkėlimo ant PET pagrindo procesas buvo optimizuotas taikant Plackett–Burman'o ir simplekso metodus.



## **2. EKSPERIMENTO METODIKA**

Ekspерimento metodikos skyrius sudarytas iš keturių poskyrių, skirtas eksperimentinei disertacijos daliai aprašyti. Pirmame poskyryje yra išvardintos visos sintezei naudotos medžiagos, nurodant jų grynumą bei gamintoją. Detalūs disertacijoje nagrinėtų junginių sintezės aprašymai yra pateikti antrajame poskyryje. Šiame poskyryje taip pat aprašyta GO dangų paruošimo metodika bei jų perkėlimo ant lankstaus PET pagrindo optimizavimo procedūra. Trečiame poskyryje yra išsamiai aprašyta susintetintų junginių savybių tyrimams naudota įranga. Taip pat aprašytos piltinio tankio, pelenų nustatymo bei juodumo ir adhezijos testų atlikimo metodikos. Ketvirtame poskyryje aprašytos peresterinimo reakcijos sąlygos ir pateiktas detalus elektrocheminių matavimų aprašymas.

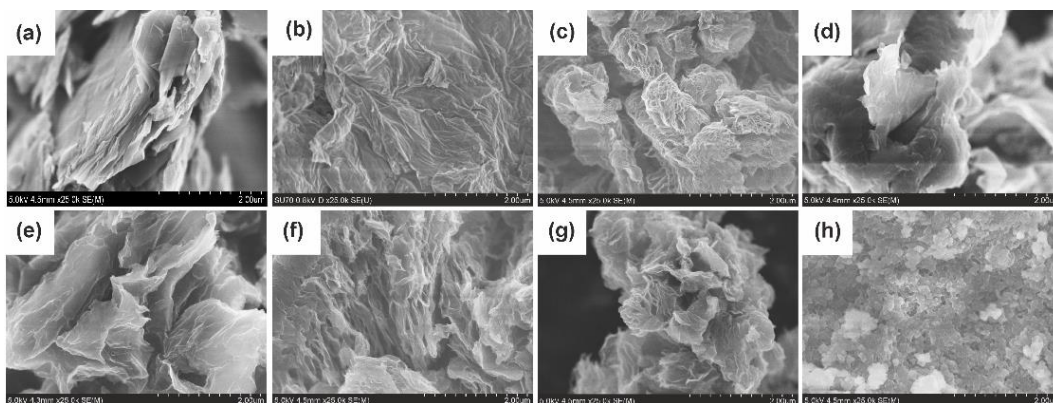
## **3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS**

### **3.1. Heterogeniniai grafeniniai katalizatoriai skirti peresterinimo procesui**

Šiame disertacijos skyriuje pateikti skirtingai modifikuotų grafeninių mėginių, kurie buvo pritaikyti katalizatoriais rapsų aliejaus peresterinimo reakcijos su metanolio, tyrimo rezultatai. Rūgštiniai grafeniniai katalizatoriai buvo susintetinti modifikuojant TRGO koncentruota sieros rūgštimi 20 arba 5 val. 140 °C temperatūroje (C\_SA\_20, C\_SA\_5), 4-aminobenzensulfonine rūgštimi (C\_BDS) arba koncentruota fosforo rūgštimi (C\_PA). Baziniai grafeniniai katalizatoriai buvo susintetinti, skirtingomis sąlygomis modifikuojant TRGO dujinio amoniako atmosferoje 4 arba 8 val., 850 °C ir 950 °C temperatūrose (C\_Am\_4\_850, C\_Am\_8\_850, C\_Am\_4\_950, C\_Am\_8\_950) arba melaminu 1 val., 700 °C temperatūroje (C\_Me\_1\_700).

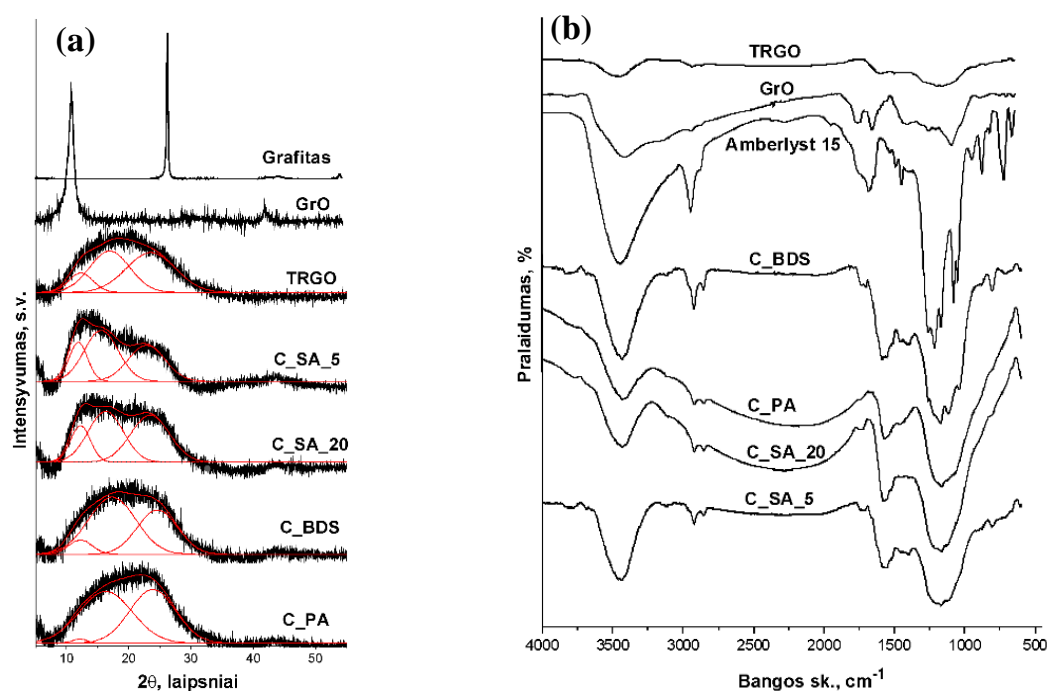
#### **3.1.1. Rūgštinių grafeninių katalizatorių struktūros charakterizavimas**

1 pav. pateiktos grafito, GrO, TRGO ir modifikuotų mėginių SEM nuotraukos. Gautieji rezultatai parodė, kad visų mėginių morfologija skiriasi: grafitui būdinga sluoksniuota kristalinė struktūra, GrO pasižymi mažesniu kristališkumu ir gofruota paviršiaus morfologija, o TRGO sudarytas iš nekompleksiškai supakuotų, atsitiktinai orientuotų bei didelį defektų skaičių turinčių grafeno lakštų. Tuo tarpu TRGO mėginius modifikuojant sieros rūgštimi atsiranda ryškūs struktūros pokyčiai grafeno lakšto kraštuose (pav 1 (d) ir (e)). Taip pat pastebėta, kad esant ilgesniam modifikavimo reakcijos laikui gaunamas didesnis tarplokštuminis atstumas tarp grafeno lakštų. Mėginio, gauto TRGO modifikuojant fosforo rūgštimi, morfologija panaši į TRGO (1pav. (g)).



**1 pav.** Grafito (a), GrO (b), TRGO (c), C\_SA\_5 (d), C\_SA\_20 (e), C\_BDS (f), C\_PA (g) ir Amberlyst 15 (h) SEM nuotraukos.

Mėginių struktūra ir jos skirtumai nustatyti naudojant XRD analizę. Gautos difraktogramos pateiktos 2 pav. (a).



**2 pav.** Grafito, GrO, TRGO ir rūgštinių grafeninių katalizatorių XRD difraktogramos (a) ir FTIR spektrai (b).

Iš gautų XRD difraktogramų nustatyta, kad grafitas turi aukštą kristališkumo laipsnį ir būdingą smailę ties  $2\theta = 26,7^\circ$ . GrO difraktogramoje stebima pagrindinė smailė ties  $2\theta = 10,35^\circ$ ; iš šių duomenų apskaičiuotas tarpplakštuminis atstumas lygus 0,816 nm. Dėl sumažėjusio kristalitų dydžio TRGO ir modifikuotų mėginių XRD difraktogramose stebimos smailės išplatėja ir persikloja. Buvo atliktas smailių išskaidymas, panaudojant Gausso funkciją. Gauti atskirų smailių parametrai (smailės pozicija, puspločio vertės (FWHM) ir smailės intensyvumas) yra pateikti 3.1.1. disertacijos poskyryje 7 lentelėje. Iš gautųjų duomenų nustatyta, kad C\_PA nuo kitų mėginių skiriasi savo kristališkumu. C\_PA

mėginio smailė ties  $2\theta = 12,16^\circ$  yra mažo intensyvumo, o tai parodo, kad šiam mėginiui nėra būdingas tarpplokštuminio atstumo padidėjimas heksagininėje kristalinėje gardelėje. Tuo tarpu šis kristališkumo tipas yra stebimas TRGO ir kituose mėginiuose.

2 pav. (b) yra pavaizduoti GrO, TRGO ir paruoštų rūgštinių grafeninių katalizatorių FTIR spektrai. GrO spektre stebimos absorbcijos juostos ties  $3400\text{ cm}^{-1}$  ir  $1226\text{ cm}^{-1}$  yra būdingos O–H ir C–OH grupių virpesiams. Juosta ties  $1730\text{ cm}^{-1}$  charakterizuoja C=O virpesius. Smailės atsirandančios ties  $1560\text{ cm}^{-1}$  ir  $1055\text{ cm}^{-1}$  yra būdingos atitinkamai C=C ir C–O–C grupių virpesiams. Dauguma šių juostų matomos ir TRGO, C\_SA\_5, C\_SA\_20, C\_PA ir C\_BDS FTIR spektruose. C\_BDS spektre atsiranda papildomos juostos ties  $1120\text{ cm}^{-1}$ ,  $1043\text{ cm}^{-1}$ ,  $804\text{ cm}^{-1}$  ir  $612\text{ cm}^{-1}$ , kurios atitinka  $-\text{SO}_3-$  grupės virpesius. Šios juostos nėra matomos C\_SA\_5 ir C\_SA\_20 spektruose, nes persikloja su plačiomis deguoninių funkcinų grupių juostomis. Tuo tarpu C\_PA spektre dėl juostų persiklojimo sunku indentifikuoti fosforo funkcinę grupę apibūdinančias smailes. Siekiant patvirtinti sieros ir fosforo funkcinų grupių buvimą mėginiuose buvo atlikta XPS analizė.

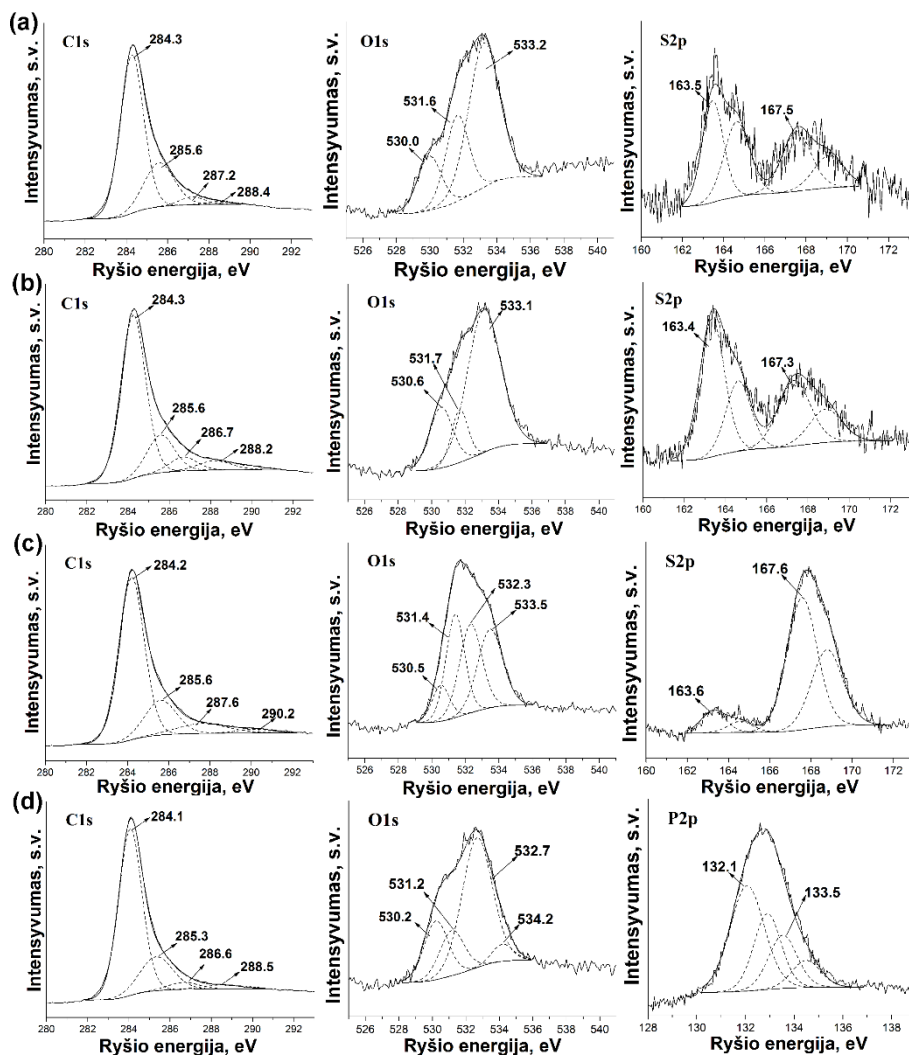
3 pav. yra pavaizduoti TRGO ir grafeninių rūgštinių katalizatorių anglies, deguonies, sieros ir fosforo srities XPS spektrai. Iš gautųjų duomenų nustatyta, kad TRGO C1s smailė gali būti išskaidyta į keturias būdingas dedamasias, esančias ties šiomis ryšio energijos (R.E.) vertėmis: (i)  $284,3\text{ eV}$  – atitinka (C=C), (ii)  $285,6\text{ eV}$  – atitinka (C–C), (iii)  $287,2\text{ eV}$  – atitinka (C–O) arba (C–O–C), (iv)  $288,4\text{ eV}$  – atitinka (C=O) arba (O–C=O) ryšius. Po TRGO funkcionalizavimo dedamosios ties R.E.  $287,2\text{ eV}$  ir  $288,4\text{ eV}$  šiek tiek pasislenka. Be to, šių ryšių koncentracija padidėja, o tai gali būti siejama su naujų C–S ar C–P ryšių buvimu.

O1s smailė susideda iš trijų dedamųjų su R.E.  $530,0\text{ eV}$  (atitinka karboksigrupės (O=C) ryšį),  $531,6\text{ eV}$  (atitinka chinoninės grupės (O=C) ryšį) ir  $533,2\text{ eV}$  (atitinka (O–C) arba (O–C=O) ryšius). Visos šios smailės stebimos ir kituose mėginiuose. Verta paminėti, kad C\_BDS ir C\_PA mėginių XPS spektruose žymiai sumažėja C–O/O–C=O dedamosios intensyvumas ir atsiranda naujos ties R.E.  $532,3\text{ eV}$  ir  $532,7\text{ eV}$ , kurios priskiriamos S–O ir O–P/P–OH funkcinėms grupėms.

S2p smailės susideda iš dviejų spektrinių dubletų S2p<sub>3/2</sub> ir S2p<sub>1/2</sub>. Žemesnės energijos dubletas yra ties R.E.  $163,5\text{ eV}$  (S2p<sub>3/2</sub>) ir  $164,6\text{ eV}$  (S2p<sub>1/2</sub>) ir atitinka C–S<sub>n</sub>– ryšį. Tuo tarpu aukštesnės energijos dubletas yra ties R.E.  $169,1\text{ eV}$  ir  $167,5\text{ eV}$  ir atitinka S–O ryšį sulfoninėse arba sulfatinėse funkcinėse grupėse.

P2p smailės taip pat susideda iš dviejų spektrinių dubletų P2p<sub>3/2</sub> ir P2p<sub>1/2</sub>. Žemesnės energijos dubletas yra ties R.E.  $132,9\text{ eV}$  (P2p<sub>1/2</sub>) ir  $132,1\text{ eV}$  (P2p<sub>3/2</sub>) ir atitinka

P–C/P–O–C– ryšį. Tuo tarpu aukštesnės energijos dubletas yra ties R.E. 134,5 eV (P2p<sub>1/2</sub>) ir 133,5 eV (P2p<sub>3/2</sub>) ir atitinka P–O ryšį fosfatinėse funkcinėse grupėse.



**3 pav.** TRGO (a), C\_SA\_20 (b), C\_BDS (c) ir C\_PA (d) C1s, O1s, S2p, P2p srities XPS spektrai.

1 lentelėje pateikti BET analizės duomenys.

**1 lentelė.** Rūgštinių grafeninių katalizatorių BET analizės duomenys.

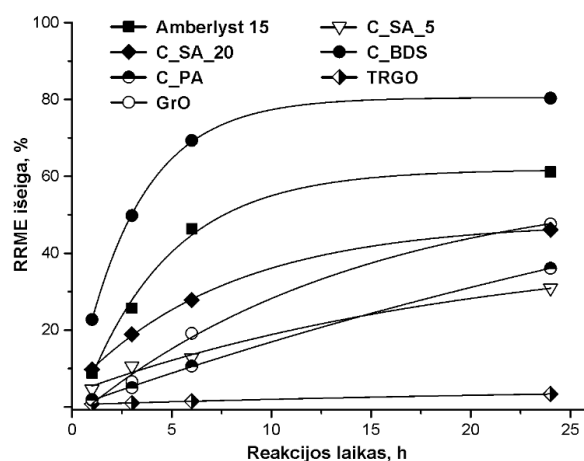
Mėginys	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$S_{\text{ext}}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{tot}}$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$V_{\mu}$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )
Grafitas	12	11	0,03	0,00
GrO	46	41	0,17	0,00
TRGO	617	617	3,82	0,00
C_SA_5	485	468	2,20	0,01
C_SA_20	513	511	2,29	0,00
C_BDS	422	413	2,76	0,00
C_PA	300	206	0,99	0,05
Amberlyst-15	53 <sup>a</sup>	-	0,40 <sup>a</sup>	-

<sup>a</sup> gamintojo informacija.

Gautieji rezultatai, parodė, kad paruošti mėginiai buvo daugiausiai mezoporinės arba makroporinės medžiagos. Be to, nustatyta, kad po GrO terminio apdorojimo bendras ( $S_{\text{BET}}$ ) ir išorinis ( $S_{\text{EXT}}$ ) paviršiaus plotas ir bendras porų tūris ( $V_{\text{tot}}$ ) ženkliai padidėjo. Po TRGO funkcionalizavimo rūgštimis šių parametru vertės sumažėjo. TRGO modifikuotas fosforo rūgštimi skyrėsi nuo kitų mėginių. Mikroporų tūris šiame mėginyje buvo didžiausias, o  $S_{\text{BET}}$ ,  $S_{\text{EXT}}$  ir  $V_{\text{tot}}$  vertės žymiai sumažėjo lyginant su kitais.

### 3.1.2. Heterogeninių rūgštinių katalizatorių aktyvumas

Paruošti rūgštiniai grafeniniai katalizatorių mėginiai buvo pritaikyti rapsų aliejaus peresterinimo reakcijoje su metanoliu, esant 130 °C temperatūrai ir 1,3 MPa slėgiui. Riebalų rūgščių metilo esterio (RRME) išeigos priklausomybė nuo proceso laiko pateikta 4 pav. Grafike taip pat pateikti duomenys, gauti naudojant komercinį katalizatorių Amberlyst 15.



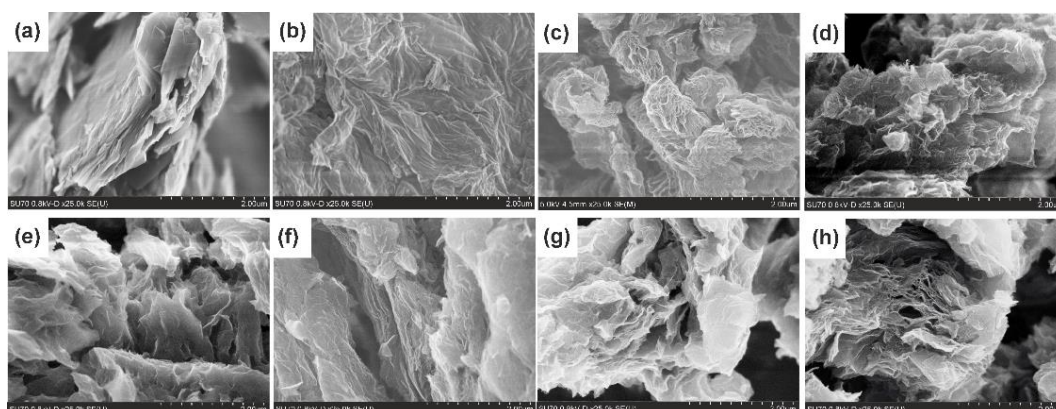
**4 pav.** RRME išeigos, gautos naudojant rūgštinius grafeninius katalizatorius, palyginimas su komerciniu katalizatoriumi.

Iš šių duomenų matome, kad visais atvejais RRME išeiga didėjo, ilgėjant proceso laikui, ir po 24 valandų pasiekė pastovią vertę. Taip pat nustatyta, kad naudojant C\_BDS mėginį, RRME išeiga buvo didžiausia (apie 80%). Ši išeiga buvo daug didesnė nei naudojant komercinį katalizatorių Amberlyst–15 (60% po 24 val.). Mėginių, modifikuotų sieros rūgštimi, katalizinis aktyvumas didėjo, didėjant bendram jų rūgštingumui ( $1,03 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  – išeiga 31% (C\_SA\_5),  $1,09 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  – išeiga 46% (C\_SA\_20)). Tuo tarpu fosforo rūgštimi modifikuotas mėginys pasižymėjo prastu kataliziniu aktyvumu, nepaisant didelio jo bendro rūgštingumo ( $1,38 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ). Prastą šio mėginio katalizinį aktyvumą nulėmė silpnos fosfatinių grupių rūgštinės savybės. Panašūs rezultatai gauti naudojant ir GrO katalizatorių, kurio bendras rūgštingumas buvo  $3,74 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ . Šiuo

atveju, prastą GrO katalizinį aktyvumą nulėmė jo paviršiuje esančios silpnomis rūgštinėmis savybėmis pasižyminčios hidroksi- ir karboksi- funkcinės grupės.

### 3.1.3. Bazinių grafeninių katalizatorių struktūros charakterizavimas.

Skenuojančiu elektroniniu mikroskopu buvo atlikta bazinių grafeninių katalizatorių paviršiaus morfologijos analizė. Mėginių SEM nuotraukos pateiktos 5 pav.

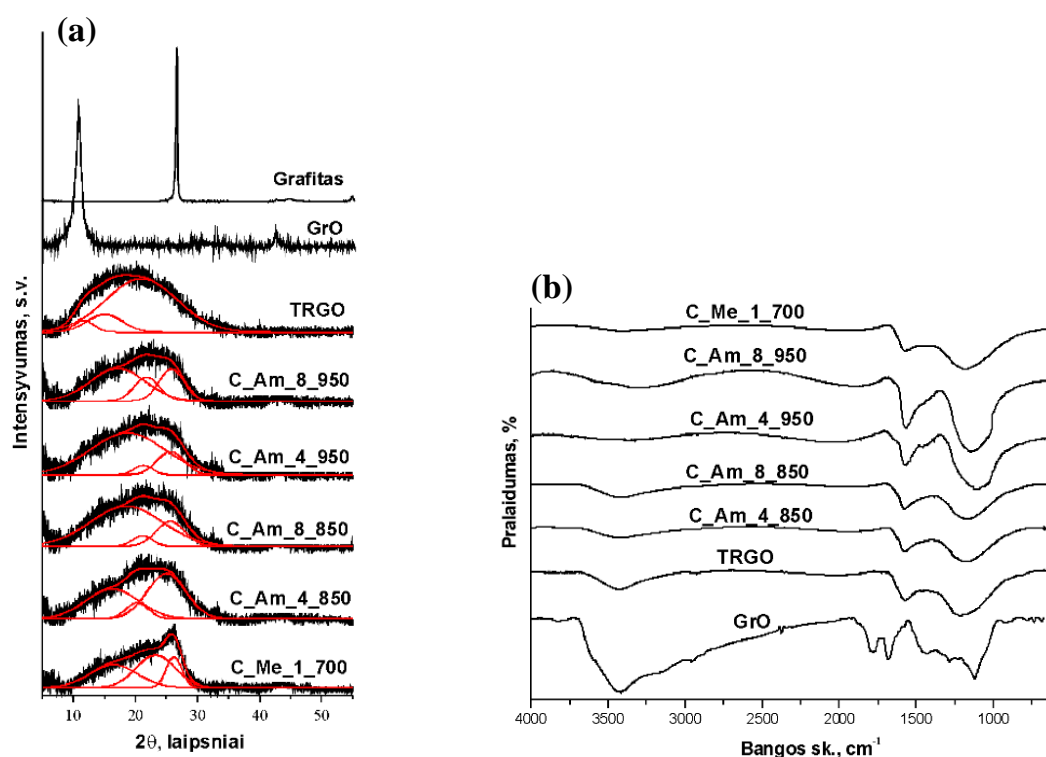


**5 pav.** Grafito (a), GrO (b), TRGO (c), C\_Am\_4\_850 (d), C\_Am\_8\_850 (e), C\_Am\_4\_950 (f), C\_Am\_8\_950 (g) ir C\_Me\_1\_700 (h) SEM nuotraukos.

Gautieji rezultatai parodė, kad mėginių, gautų modifikuojant TRGO amoniako atmosferoje, paviršiaus morfologija yra panaši (5 pav. (d – g)). Matome, kad šiuose mėginiuose raukšlėti grafeno nanosluksniai yra atsitiktinai orientuoti ir persidengę vienas su kitu, taip suformuodami plyšio formos poras. Taip pat pastebėta, kad esant aukštesnei temperatūrai ir ilgesniam modifikacijos laikui, gaunamas raukšletėsnis grafeno lakštų paviršius ir didesnis taplokštuminis atstumas tarp jų. Tuo tarpu mėginio, gauto TRGO modifikuojant melaminu, morfologija panaši į TRGO (5 pav. (h)).

Paruoštų mėginių XRD tyrimų rezultatai pateikti 6 pav. (a). Išnagrinėjus gautas difraktogramas buvo pastebėta, kad dėl sumažėjusio kristalitų dydžio, TRGO ir modifikuotų mėginių smailės išplatėja ir persikloja. Be to, pastarųjų mėginių difraktogramose esanti plati asimetrinė smailė ties  $2\theta = 22^\circ$  parodė, kad šiems mėginiams yra būdinga mišri polikristalinė grafitinė struktūra. Buvo atliktas smailių išskaidymas, panaudojant Gausso funkciją. Gauti atskirų smailių parametrai (smailės pozicija, puspločio vertės ir apskaičiuotas tarplokštuminis atstumas) yra pateikti 3.1.3. disertacijos poskyryje 11 lentelėje. Iš gautųjų duomenų nustatyta, kad GrO charakteringa neintensyvi smailė ties  $2\theta = 12,32^\circ$  yra stebima ir TRGO difraktogramoje. Tuo tarpu po pakartotinio terminio TRGO apdorojimo amoniako atmosferoje arba melaminu ši smailė pasislenka į didesnių  $2\theta$  verčių pusę. Šie rezultatai parodo, kad vyko tolimesnė TRGO redukcija. Taip pat TRGO difraktogramoje stebima smailė ties  $2\theta = 23,55^\circ$ , kuri apibūdina grafito

heksagoninės kristalinės gardelės (002) plokštumą. Bazinių grafeninių katalizatorių difraktogramose ši smailė pasislenka į didesnių  $2\theta$  verčių pusę, kas reiškia tarplokštuminio atstumo sumažėjimą. Apskaičiuotos tarplokštuminio atstumo tarp (002) plokštumų vertės yra artimos grafito struktūrai. Verta paminėti, kad paruošti mėginiai pasižymi žemu kristališkumo laipsniu apie kurį galima spręsti iš išplatėjusių XRD smailių. Išimtis yra mėginys modifikuotas melaminu (C\_Me\_1\_700), kadangi jo difraktogramoje matomos (002) smailės intensyvumas yra didesnis, o puspločio FWHM vertės mažesnės lyginant su kitais. Tai rodo, kad šis mėginys yra tvarkingesnės kristalinės struktūros.



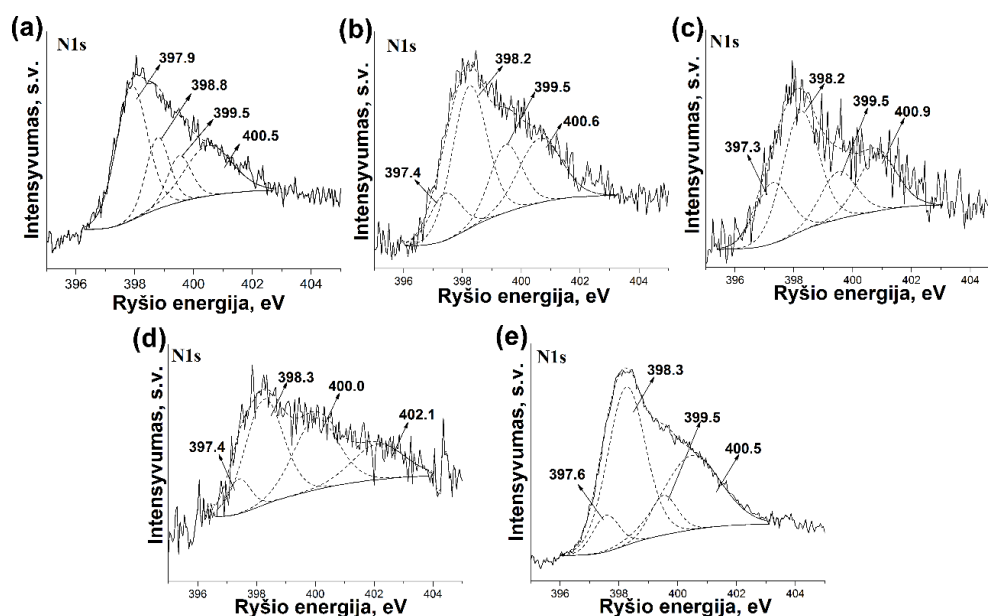
**6 pav.** Grafito, GrO, TRGO ir bazinių grafeninių katalizatorių Rentgeno spindulių difraktogramos (a) ir FTIR spektrai (b).

6 pav. (b) pateikti bazinių grafeninių katalizatorių FTIR spektrai. Visuose spektruose stebimos dvi plačios absorbcijos juostos ties  $1200\text{ cm}^{-1}$  ir  $1573\text{ cm}^{-1}$ . Pirmoji juosta yra būdinga C–N arba C–O virpesiams, o tuo tarpu antroji gali būti priskirta C=N arba C=C grupių virpesiams. Plati ir mažo intensyvumo juosta ties  $3430\text{ cm}^{-1}$  yra būdinga O–H, –NH<sub>2</sub> arba =NH grupių virpesiams.

Azoto funkcinių grupių buvimą patvirtina ir XPS duomenys. 7 pav. pavaizduoti grafeninių bazinių katalizatorių azoto srities XPS spektrai.

Kaip matome, C\_Am\_4\_850 mėginio N1s smailė gali būti išskaidyta į keturias būdingas dedamasias, esančias ties šiomis R.E. vertėmis: (i)  $397,9\text{ eV}$  – atitinka N–C  $\text{sp}^3$ ,

(ii) 398,8 eV – atitinka piridino azotui, (iii) 399,5 eV – atitinka amino arba piridono azotams, (iv) 400,5 eV – atitinka pirolo azotui. Visos šios keturios dedamosios yra stebimos ir kitų mėginių spektruose, tačiau išimtis yra C\_Am\_8\_950. Šio mėginio spektre dedamoji ties R.E. 399,5 eV išnyksta ir atsiranda nauja smailė ties R.E. 402,1 eV, kuri charakterizuoja grafitinį azotą.



**7 pav.** C\_Am\_4\_850 (a), C\_Am\_8\_850 (b), C\_Am\_4\_950 (c), C\_Am\_8\_950 (d) ir C\_Me\_1\_700 (e) N1s srities XPS spektrai.

2 lentelėje pateikti BET analizės duomenys.

**2 lentelė.** Bazinių grafinių katalizatorių BET analizės duomenys.

Mėginys	$S_{BET}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$S_{ext}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$V_{tot}$ ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	$V_{\mu}$ ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )
Graphite	12	11	0,03	0,00
GrO	46	41	0,17	0,00
TRGO	617	617	3,82	0,00
C_Am_4_850	762	762	4,76	0,00
C_Am_8_850	751	751	4,84	0,00
C_Am_4_950	720	720	4,59	0,00
C_Am_8_950	789	789	5,75	0,00
C_Me_1_700	399	399	1,61	0,00

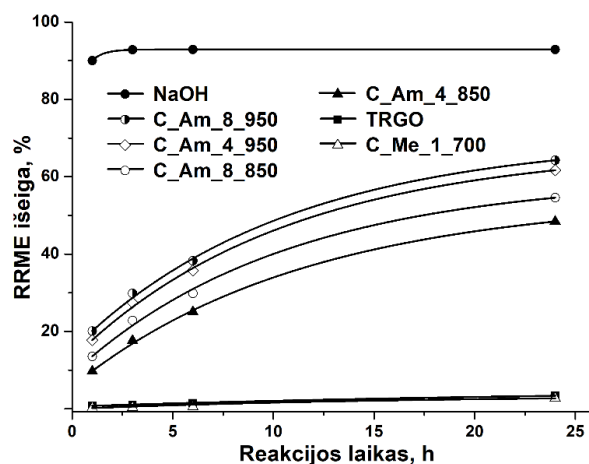
Rezultatai parodė, kad gauti mėginiai buvo mezoporinės arba makroporinės medžiagos ( $V_{\mu} = 0$ ). Be to, nustatyta, kad po TRGO terminio apdorojimo amoniako atmosferoje  $S_{BET}$ ,  $S_{EXT}$  ir  $V_{tot}$  vertės ženkliai padidėjo, lyginant su neapdorotu TRGO mėginiu. Toks parametru padidėjimas aiškinamas papildoma TRGO eksfoliacija, kurią sukelia likutinių deguonies funkcinių grupių terminis skaidymas. Šią hipotezę patvirtina ir elementinės analizės duomenys, kurie parodė, kad deguonies kiekis TRGO mėginyje po



apdoravimo amoniako atmosferoje sumažėjo atitinkamai nuo 11,7% iki 3,1% (C\_Am\_4\_850 atveju), 3,3% (C\_Am\_8\_850 atveju), 2,0% (C\_Am\_4\_950 atveju), 1,6% (C\_Am\_8\_950 atveju). Verta paminėti, kad visų mėginių modifikuotų amoniako atmosferoje  $S_{\text{BET}}$ ,  $S_{\text{EXT}}$  ir  $V_{\text{tot}}$  vertės artimos. Didžiausios  $S_{\text{BET}}$ ,  $S_{\text{EXT}}$  ir  $V_{\text{tot}}$  vertės gautos TRGO modifikavus 8 valandas 950 °C temperatūroje (C\_Am\_8\_950). Tuo tarpu mėginys gautas, TRGO modifikuojant melaminu (C\_Me\_1\_700), skiriasi nuo kitų. Nustatytos  $S_{\text{BET}}$ ,  $S_{\text{EXT}}$  ir  $V_{\text{tot}}$  vertės šiam mėginiui yra mažiausios. Tikėtina, kad šie rezultatai atsiranda dėl modifikacijos metu įvestų azoto funkcinių grupių gebėjimo blokuoti mažiausias poras. Šią išvadą patvirtino ir elementinės analizės rezultatai, kurie parodė, kad šis mėginys turi didžiausią azoto kiekį (12,1 masės %).

### 3.1.4. Heterogeninių bazinių katalizatorių aktyvumas

Paruošti baziniai grafininiai mėginiai taip pat buvo pritaikyti katalizatoriais rapsų aliejaus peresterinimo reakcijoje su metanoliumi, esant 130 °C temperatūrai ir 1,3 MPa slėgiui. RRME išeigos priklausomybė nuo proceso laiko pateikta 8 pav. Grafike taip pat pateikti duomenys, gauti naudojant komercinį katalizatorių NaOH.



**8 pav.** RRME išeigos, gautos naudojant bazinius grafininius katalizatorius, palyginimas su komerciniu katalizatoriumi.

Gautieji rezultatai parodė, kad visais atvejais RRME išeiga didėjo, ilgėjant proceso laikui, ir po 24 valandų pasiekė pastovią vertę. Taip pat akivaizdžiai matome, kad naudojant mėginį, gautą TRGO funkcionalizuojant amoniako atmosferoje 8 val. 950 °C temperatūroje (C\_Am\_8\_950), RRME išeiga buvo didžiausia (apie 65%). Deja, šis rezultatas buvo šiek tiek prastesnis nei naudojant komercinį katalizatorių NaOH (93% po 24 val.). Kitų mėginių, modifikuotų amoniako atmosferoje, katalizinis aktyvumas didėjo, didėjant modifikacijos temperatūrai ir bendram mėginių baziškumui. Tuo tarpu C\_Me\_1\_700 mėginys dėl mažų bendro rūgštingumo ( $0,220 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ) ir baziškumo

(0,210 mmol · g<sup>-1</sup>) verčių, parodė prastą katalizinį aktyvumą. Taip pat verta paminėti, kad visų susintetintų bazinių katalizatorių katalizinis aktyvumas buvo mažesnis lyginant su rūgštiniais katalizatoriais. Pagrindinė priežastis būtų ta, kad baziniai katalizatoriai linkę reaguoti su laisvosiomis riebalų rūgštimis, esančiomis aliejuje, sudarydami muilą ir vandenį.

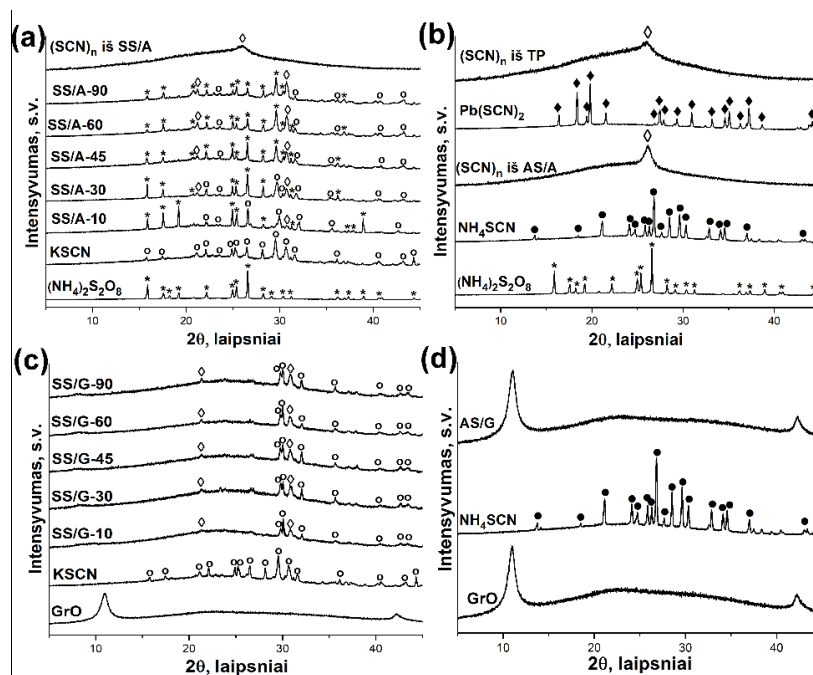
### **3.2. (SCN)<sub>n</sub>/grafeno nanokompozito sintezė, tyrimas ir panaudojimas elektrokatalizatoriumi deguonies redukcijos reakcijoje**

Antroji disertacijos dalis buvo skirta susintetinti naują grafeninę nanokompozitinę medžiagą, siekiant paruošti bimetalių elektrokatalizatorių, kuris efektyviai katalizuotų ORR. Nanokompozitui paruošti buvo naudojama nesudėtinga ir ekonomiškai naudinga mechanocheminė reakcija tarp GrO ir KSCN, kurios metu tiocianato fragmentai polimerizuojasi ir susidaro neorganinis polimeras politiocianogenas (SCN)<sub>n</sub>. Reakcija buvo vykdoma 10, 30, 45, 60 ir 90 min, o gautieji produktai pažymėti atitinkamai SS/G–10, SS/G–30, SS/G–45, SS/G–60 ir SS/G–90. (SCN)<sub>n</sub>/grafeno nanokompozitas taip pat buvo sintetintas vandeninėje terpėje maišant GrO su (NH<sub>4</sub>)SCN, o gautas produktas pažymėtas AS/G. Susintetintų (SCN)<sub>n</sub>/grafeno nanokompozitų struktūra buvo lyginama su (SCN)<sub>n</sub>, paruošto skirtingais būdais, struktūra. Neorganinis polimeras (SCN)<sub>n</sub> buvo paruoštas įvairiais sintezės metodais: (i) vykdant mechanocheminę reakciją tarp KSCN ir (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ((SCN)<sub>n</sub> iš SS/A), (ii) vandeninėje terpėje atliekant reakciją tarp (NH<sub>4</sub>)SCN ir (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ((SCN)<sub>n</sub> iš AS/A), (iii) vykdant tiocianogeno (SCN)<sub>2</sub> terminę polimerizaciją ((SCN)<sub>n</sub> iš TP).

#### **3.2.1. Struktūros charakterizavimas**

(SCN)<sub>n</sub>/grafeno nanokompozitų, pradinių medžiagų ir jų mišinių bei (SCN)<sub>n</sub>, paruošto įvairiais metodais, XRD difraktogramos pateiktos 9 pav. (SCN)<sub>n</sub>, gauto mechanocheminės reakcijos tarp KSCN ir (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> metu, difraktogramos pavaizduotos 9 (a) pav. Nustatyta, kad reakcijos pradžioje gautų mėginių difraktogramose esančios smailės yra būdingos pradinėms KSCN ir (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> medžiagoms. Po tam tikro laiko šių medžiagų smailių intensyvumas sumažėja ir atsiranda naujos smailės, kurios gali būti priskirtos polimerizuotai tritiocianuro rūgšties kristalinei struktūrai. Galiausiai, išgryninto (SCN)<sub>n</sub> iš SS/A mėginio, difraktogramoje matoma plati smailė ties 2θ = 26,42°, kuri būdinga amorfinei (SCN)<sub>n</sub> struktūrai. 9 (b) pav. yra pavaizduotos pradinių medžiagų, (SCN)<sub>n</sub> iš AS/A ir (SCN)<sub>n</sub> iš TP XRD difraktogramos. Iš gautųjų duomenų matome, kad

iš skirtingų pradinių medžiagų ir skirtingomis sąlygomis gautiems produktams yra būdinga plati smailė ties  $2\theta = 26,42^\circ$ , kaip ir  $(\text{SCN})_n$  iš SS/A mėginiams.

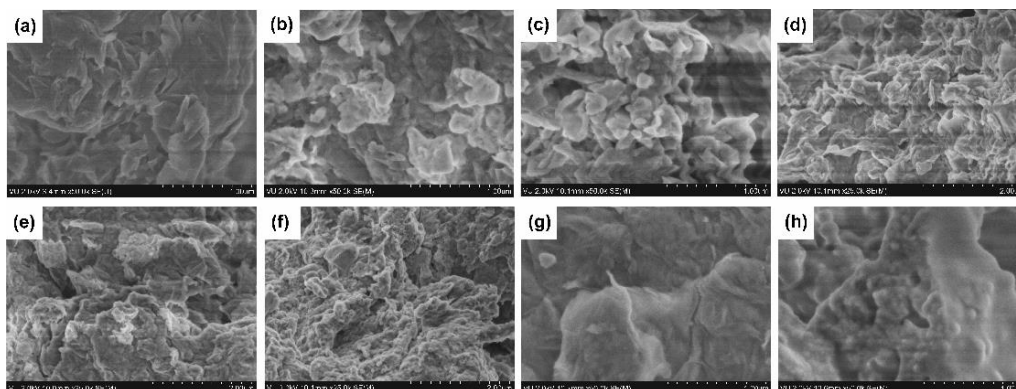


**9 pav.** Pradinių medžiagų ir  $(\text{SCN})_n$ , paruošto mechanocheminės reakcijos metu (a),  $(\text{SCN})_n$  iš TP ir  $(\text{SCN})_n$  iš AS/A (b),  $(\text{SCN})_n$ /grafeno nanokompozitų, paruoštų mechanocheminės reakcijos metu (c),  $(\text{SCN})_n$ /grafeno nanokompozito, sintetinto vandeninėje terpėje (d), XRD difraktogramos.

$(\text{SCN})_n$ /grafeno nanokompozitų ir jų pradinių medžiagų XRD difraktogramos pateiktos 9 pav. (c). GrO difraktogramoje matoma pagrindinė smailė ties  $2\theta = 10,97^\circ$ ; iš šių duomenų apskaičiuotas tarpplokštuminis atstumas lygus 0,806 nm. Tačiau po 10 min mechanocheminės reakcijos tarp KSCN ir GrO ši GrO būdinga smailė išnyksta ir pasirodo trys smailės ties  $2\theta = 21,3^\circ$ ,  $2\theta = 26,5^\circ$  ir  $2\theta = 30,8^\circ$ . Smailė ties  $2\theta = 26,5^\circ$  yra būdinga grafito heksagoninės kristalinės gardelės (002) plokštumai. Kitos dvi smailės yra būdingos  $(\text{SCN})_n$  polimerinei struktūrai. Apibendrinus gautuosius rezultatus nustatyta, kad reakcijos tarp GrO ir KSCN metu vyksta GrO redukcija ir formuojasi politiocianogenas. 9 pav. (d) yra pavaizduotos  $(\text{SCN})_n$ /grafeno nanokompozito, gauto vandeninėje terpėje maišant GrO su  $(\text{NH}_4)\text{SCN}$ , XRD difraktogramos. Gautieji rezultatai leidžia teigti, kad esant šioms sąlygoms reakcija tarp GrO ir  $(\text{NH}_4)\text{SCN}$  nevyksta.

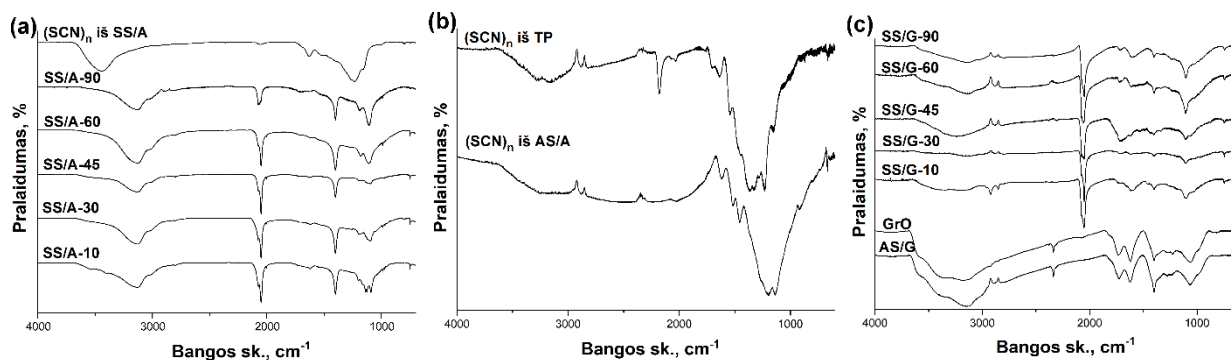
$(\text{SCN})_n$ /grafeno nanokompozitų SEM nuotraukos pateiktos 10 pav. SEM nuotraukos rodo, kad susidariusių  $(\text{SCN})_n$ /grafeno nanokompozitų paviršiaus morfologija skiriasi nuo GrO morfologijos. Vykstant mechanocheminei reakcijai (10 pav. (b – f)) susidaro banguota paviršiaus struktūra. Taip pat matome, kad esant ilgesniam reakcijos laikui gaunamas banguotesnis ir nelygesnis paviršius. Taip yra dėl to, kad GrO nanosluoksnių

kraštuose vykstant mechanocheminei reakcijai ten susidaro polimerinės  $(\text{SCN})_n$  grandinės ir suformuoja būdingą raukšlėtą struktūrą. 10 pav. (g) ir (h) pateiktos SEM nuotraukos patvirtina, kad SS/A–90 ir  $(\text{SCN})_n$  iš TP mėginiams būdinga amorfinė struktūra, ką parodo ir XRD duomenys.



**10 pav.** GrO (a), SS/G–10 (b), SS/G–30 (c), SS/G–45 (d), SS/G–60 (e), SS/G–90 (f), SS/A–90 (g),  $(\text{SCN})_n$  iš TP (h) SEM nuotraukos.

11 pav. (a) pateikti pradinių medžiagų ( $\text{KSCN}$  ir  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) mišinio ir  $(\text{SCN})_n$ , gauto mechanocheminės reakcijos metu FTIR spektrai.

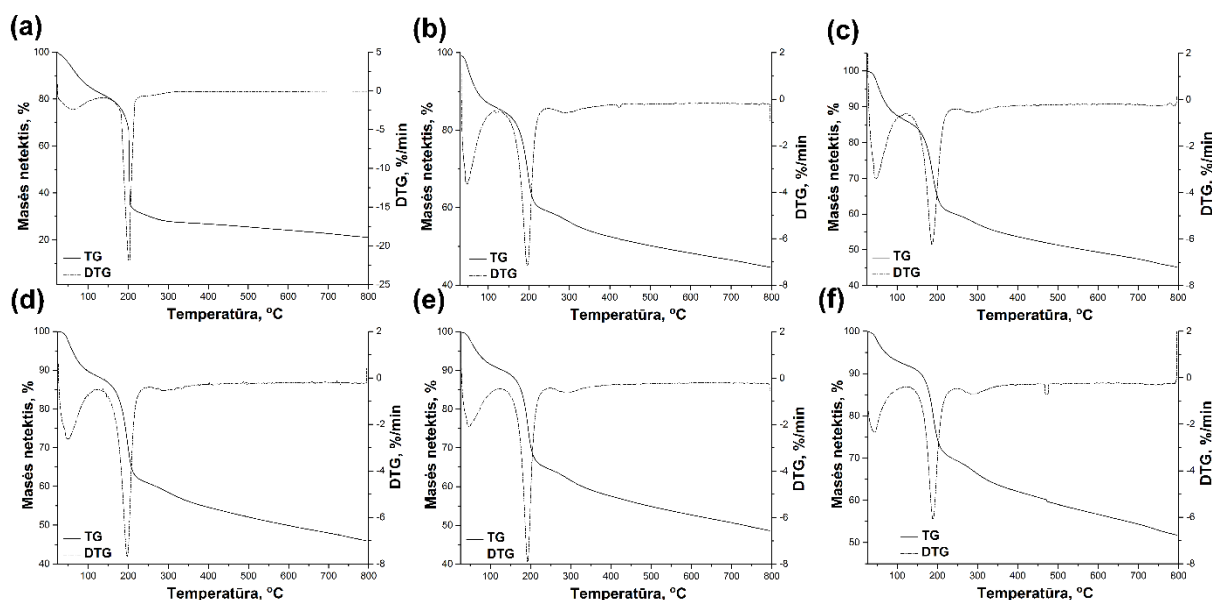


**11 pav.** Pradinių medžiagų mišinio ir  $(\text{SCN})_n$ , gauto mechanocheminės reakcijos metu (a), terminės polimerizacijos metu ir vandeninėje terpėje (b) FTIR spektrai. (c)  $(\text{SCN})_n$ /grafeno nanokompozitų, paruoštų mechanocheminės reakcijos metu ir vandeninėje terpėje FTIR spektrai.

Gautieji rezultatai akivaizdžiai parodo, kad  $(\text{SCN})_n$  iš SS/A mėginio spektre, smailė ties  $2065\text{ cm}^{-1}$ , charakterizuojanti  $\text{C}\equiv\text{N}$  virpesius, išnyksta. Tuo tarpu jame atsiranda plati, pakankamai intensyvi smailė ties  $1243\text{ cm}^{-1}$ , charakterizuojanti  $-\text{C}-\text{N}=\text{}$  virpesius.  $(\text{SCN})_n$  iš SS/A spektre stebimos smailės ties  $1516\text{ cm}^{-1}$  ir  $1630\text{ cm}^{-1}$  yra būdingos atitinkamai konjuguotiems  $=\text{C}=\text{N}-$  bei simetriniams ir asimetriniams  $=\text{C}=\text{N}-$  virpesiams. 11 pav. (b) yra pateikti  $(\text{SCN})_n$  iš AS/A ir  $(\text{SCN})_n$  iš TP FTIR spektrai. Iš jų matome, kad  $(\text{SCN})_n$ , gautų skirtingais metodais, FTIR spektrų pobūdis yra panašus, tačiau nevienodas, kas parodo tam tikrus struktūrinius skirtumus tarp šių mėginių. Nepaisant to, visuose mėginių

spektruose yra stebimos juostos charakterizuojančios  $\text{--C=N--}$  ir  $\text{=C=N--}$  ryšius, kurie yra būdingi poliazometino grandinei. 11 pav. (c) pateikti GrO ir  $(\text{SCN})_n/\text{grafeno}$  nanokompozitų, paruoštų vandeninėje terpėje (AS/G) ir mechanocheminės reakcijos metu (SS/G) FTIR spektrai. Kaip matome, AS/G mėginio spektras panašus į GrO spektrą, taigi galima teigti, kad vandeninėje terpėje oksiduojant  $(\text{NH}_4)\text{SCN}$  su GrO, nanokompozitas nesusidarė. SS/G produktų spektruose vienos juostos išnyksta arba sumažėja jų intensyvumas, o kitos – atsiranda, priklausomai nuo reakcijos laiko. Iš 11 pav (c) akivaizdžiai matome, kad juostos esančios ties  $1100\text{ cm}^{-1}$  (būdinga epoksigrupei),  $1621\text{ cm}^{-1}$  (būdinga chinono grupei) ir ties  $1726\text{ cm}^{-1}$  (būdinga karboksigrpei) išnyksta ir atsiranda naujos juostos ties  $1170\text{ cm}^{-1}$ ,  $1530$  ir  $1630\text{ cm}^{-1}$ , kurios yra charakteringos konjuguotos  $\text{--C=N--}$  grupės virpesiams.

12 pav. yra pateikti GrO ir  $(\text{SCN})_n/\text{grafeno}$  nanokompozitų TG/DTG analizės rezultatai.



**12 pav.** GrO (a) ir  $(\text{SCN})_n/\text{grafeno}$  nanokompozitų: SS/G–10 (b), SS/G–30 (c), SS/G–45 (d), SS/G–60 (e), SS/G–90 (f), TG ir DTG kreivės.

Iš gautųjų duomenų nustatyta, kad  $800\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje GrO netenka net 75% savo masės, tuo tarpu  $(\text{SCN})_n/\text{grafeno}$  nanokompozitų masės netektis toje pačioje temperatūroje siekia tik 55 %. TG/DTG rezultatai patvirtina prielaidą, kad mechanocheminės reakcijos metu vyksta GrO redukcija. Be to, palyginus su GrO, nanokompozitų DTG kreivėse stebima žymiai ryškesnė smailė ties  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , kuri yra susijusi su drėgmės ar adsorbuoto/interkaliuoto vandens pašalinimu. Apibendrinus galima teigti, kad  $(\text{SCN})_n/\text{grafeno}$  nanokompozitas yra tinkama medžiaga vandens, jonų ar kitų dujinių produktų absorbcijai ORR metu. Antras masės sumažėjimas  $\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje

stebimas dėl labilių karboksi-, epoksi- ar hidroksigrupių atskilimo nuo anglinių medžiagų paviršiaus, susidarant dujiniais CO<sub>2</sub> ar CO produktams.

XPS analizės duomenys yra apibendrinti 3 lentelėje.

**3 lentelė.** GrO ir SS/G–60 nanokompozito, XPS analizės duomenys, gauti iš XPS spektrų.

Mėginys	R.E., <sup>a</sup> eV (Santykinis plotas, %) <sup>b</sup>							
	C 1s							K 2p
	C-Si	C=C	C-C	C-O, S-C	C=O, C=N	COO	$\pi$ - $\pi^*$	K <sup>+</sup>
GO	283,4 (0,9)	285,0 (48,3)	286,0 (10,7)	287,2 (27,8)	288,3 (7,2)	289,4 (4,2)	291,1 (0,9)	n.d.
SS/G–60	283,4 (0,5)	285,0 (47,3)	286,0 (9,3)	287,2 (33,8)	288,3 (8,8)	289,4 (3,8)	n.q.	293,3 (100)
	O 1s			N 1s		S 2p		
	O=C	O-C	H <sub>2</sub> OAds	N=C	-NO <sub>n</sub>	SH	C-S <sub>n</sub> <sup>c</sup>	-SO <sub>n</sub>
GO	531,9 (22,1)	533,1 (73,7)	534,3 (4,1)	400,1 (17,8)	402,0 (82,1)	n.d.	164,1 (2,5)	168,5 (94,9)
SS/G–60	531,9 (11,7)	533,1 (82,1)	534,3 (6,1)	399,7 (74,3)	402,0 (25,7)	162,0 (2,5)	164,1 (60,0)	168,5 (6,1)

<sup>a</sup> 2p orbitalėms yra pateiktos 2p<sub>3/2</sub> orbitalių ryšio energijos;

<sup>b</sup> Kiekvieno komponento plotas, atitinkamas bendram piko plotui;

<sup>c</sup> n = 1 or 2; n.d. – neaptiktas; n.q. – neišmatuotas.

Iš gautųjų duomenų nustatyta, kad GrO C1s smailė susideda iš septynių dedamųjų su R.E. 283,4 eV (atitinka C–Si ryšį), 285,0 eV (atitinka C=C ryšį), 286,0 eV (atitinka C–C ryšį), 287,2 eV (atitinka C–O arba C–O–C ryšius), 288,3 eV (atitinka C=O ryšį), 289,4 eV (atitinka O–C=O ryšį) ir 291,1 eV (atitinka  $\pi$ – $\pi^*$  perėjimus). Šios dedamosios stebimos ir po GrO su KSCN mechanocheminės reakcijos, tačiau santykinis dedamųjų kiekis ties R.E. 287,2 eV ir 288,3 eV padidėja atitinkamai nuo 27,8% iki 33,8% ir nuo 7,2% iki 9,3%. Tai gali būti siejama su naujų C–S (287,2 eV) ar C=N (288,3 eV) ryšių atsiradimu, kurie patvirtina politiocianogeno buvimą nanokompozite. Dedamoji ties R. E. 293,3 eV yra būdinga K<sup>+</sup> jonams, kuri persikloja su  $\pi$ – $\pi^*$  perėjimo dedamąja.

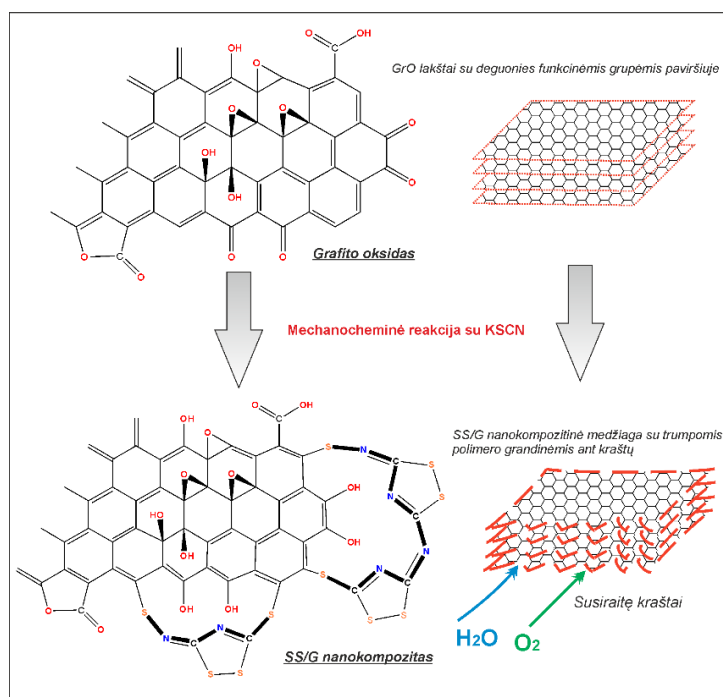
GrO O1s smailė susideda iš trijų dedamųjų su ryšio energijomis 531,9 eV (atitinka O–C=O arba C=O ryšius), 533,1 eV (atitinka C–O arba C–O–C ryšius) ir 534,3 eV (atitinka adsorbuotą H<sub>2</sub>O). Nustatyta, kad GrO paviršiuje dominuoja hidroksi- arba epoksigrupės, kurių santykinis kiekis žymiai didesnis nei karboksi- arba karbonilo funkcinių grupių. Visos minėtos dedamosios stebimos ir SS/G–60 XPS spektre. Tačiau juose C=O ryšio santykinis kiekis žymiai sumažėja nuo 22,1% (GrO atveju) iki 11,7%

(SS/G–60 atveju). Dėl šios priežasties manoma, kad karbonilo arba karboksigrupės veikia kaip oksidaciniai centrai, inicijuojantys SCN<sup>-</sup> polimerizaciją.

(SCN)<sub>n</sub>/grafeno nanokompozito N1s spektre matomos dvi dedamosios ties R.E. 402 eV ir 399,7 eV, kurios atitinkamai būdingos –NO<sub>x</sub> ir –C=N– grupėms.

GrO S2p smailės susideda iš spektrinio dupletto S 2p<sub>1/2</sub> ir S 2p<sub>3/2</sub> (168,9 eV), kuris būdingas sulfato (–SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) jonui. Po mechanocheminės reakcijos stebimas šios smailės sumažėjimas ir kitų dubletų atsiradimas ties R.E. 164,1 eV (intensyvesnė smailė) ir 162,0 eV (mažo intensyvumo smailė). R.E. ties 164,1 eV yra charakteringa S–S arba C–S ryšiams, tuo tarpu R.E. ties 162,0 eV yra būdinga S–H ryšiui. Mažo intensyvumo smailė ties R.E. 172 eV yra būdinga sulfido jonams.

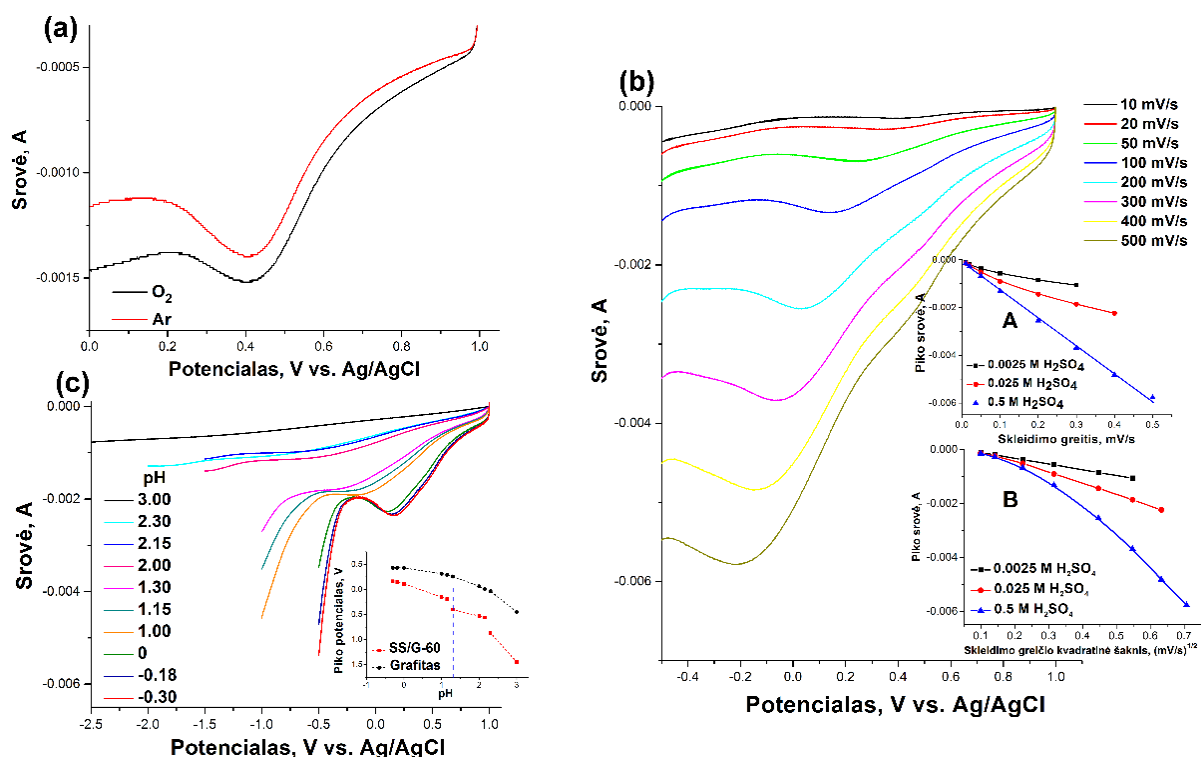
Remiantis rezultatais, gautais įvairiais analizės metodais, buvo pasiūlyta hipotetinė (SCN)<sub>n</sub>/grafeno nanokompozito struktūra (13 pav.). Apibendrinant, charakteringas nanokompozito struktūros ypatybes galima apibūdinti taip: (i) mažas SCN grupių kiekis prijungiamas prie grafeno lakšto kraštų; (ii) po GrO su KSCN mechanocheminės reakcijos grafeno lakšto kraštai susiraito; (iii) įterpto polimero (oligomero) grandinės yra gana trumpos; (iv) susiraitę grafeno lakšto kraštai palengvina H<sub>2</sub>O ar kitų molekulių įsiterpimą tarp grafeno sluoksnių.



**13 pav.** Hipotetinė SS/G nanokompozitinės medžiagos, gautos mechanocheminės reakcijos metu, struktūra.

### 3.2.2. Elektrocheminiai matavimai

Paruoštų SS/G katalizatorių elektrocheminės savybės buvo įvertinamos, tiriant ORR rūgštinėje terpėje, taikant tiesinio skleidimo ciklinę voltamperometriją (TSV). Elektrocheminiai matavimai buvo atlikti 5 mL trielektrodinėje elektrocheminėje celėje, kurią sudarė darbinis elektrodas, padengtas tiriamąja medžiaga, palyginamasis Ag/AgCl (KCl, 3M) bei pagalbinis platinos elektrodai. Iš TSV matavimų nustatyta, kad ant SS/G–60 nanokompozitu padengto elektrodo ORR vyko daug efektyviau (buvo generuojamas didesnis katodinės srovės tankis) lyginant su kitais SS/G katalizatoriais. SS/G–60 nanokompozitinės medžiagos tiesinio skleidimo (TS) voltamperogramos 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale, deguoninėje ir bedeguoninėje terpėje pateiktos 14 pav. (a).



**14 pav.** SS/G–60 nanokompozitinės medžiagos TS voltamperogramos skirtingos koncentracijos H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpaluose, esant skirtingiems skleidimo greičiams. (a) SS/G–60 nanokompozitinės medžiagos TS voltamperograma 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale, esant 50 mV/s potencialo skleidimo greičiui, deguoninėje ir bedeguoninėje terpėje. (b) SS/G–60 nanokompozitinės medžiagos TS voltamperogramos 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale, deguoninėje terpėje potencialą skleidžiant skirtingais greičiais. Įtarpe pateikta redukcinės smailės intensyvumo priklausomybė nuo potencialo skleidimo greičio (A) ir nuo kvadratinės potencialo skleidimo greičio šaknies (B). (c) Redukcinės smailės potencialo priklausomybė nuo terpės pH. Įtarpe pateikta ORR vyksmą ant grafito elektrodo (juoda linija) ir SS/G–60 nanokompozitinės medžiagos (raudona linija) apibūdinančių redukcinių smailių potencialo priklausomybė nuo terpės pH.



Iš gautųjų duomenų matome, kad ties 0,4 V potencialu, dėl ant katodo vykstančios ORR, atsiranda smailė. Taip pat nustatyta, kad deguoninėje terpėje šios smailės intensyvumas žymiai didesnis lyginant su bedeguonine terpe. Šios smailės intensyvumo vertės (generuojama katodinė srovė) didėjo, didinant SS/G–60 nanokompozito kiekį. Tai parodo, kad ši medžiaga katalizuoja ORR. Verta paminėti ir tai, kad SS/G–60 nanokompozito generuojamas katodinės srovės tankis ( $21,4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) yra 5 kartus didesnis nei komercinio Pt katalizatoriaus ( $4,2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ). Šie rezultatai akivaizdžiai parodo, kad SS/G–60 nanokompozitinė medžiaga yra perspektyvi alternatyva tradiciniam Pt katalizatoriui ir gali būti naudojama rūgštinių elektrolitų kuro elementuose.

Yra žinoma, kad ORR yra sudėtingas daugiapakopis procesas, todėl buvo siekiama išsiaiškinti ORR mechanizmą ant SS/G–60 paviršiaus. Tuo tikslu buvo užrašomos TS voltamperogramos skirtingų koncentracijų (0,0025 M, 0,025 M ir 0,5 M)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tirpaluose, darbinio elektrodo potencialą skleidžiant skirtingais greičiais – nuo 10 iki  $500 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . 14 pav. (b) yra pateiktos TS voltamperogramos gautos deguonies įsotintame 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tirpale. Voltamperogramose galima įžiūrėti dvi redukcines smailes. Pirmosios redukcinės smailės padėtis priklausomai nuo skleidimo greičio kito nuo 0,4 V iki -0,2 V. Elektrocheminės kinetikos teorija teigia, kad smailės padėtis priklauso nuo skleidimo greičio tik tais atvejais, kai procesas yra lėtas, o jį apsprendžia difuzinė arba kinetinė limituojančioji stadija. Būtina paminėti, kad ši smailė taip pat buvo fiksuojama visose voltamperogramose, gautose 0,0025 M ir 0,025 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tirpaluose. Tuo tarpu antrosios redukcinės smailės padėtis nepriklausė nuo skleidimo greičio ir buvo stebima ties  $\sim 0,5 \text{ V}$  potencialu. Be to, ši smailė buvo užfiksuota tik voltamperogramose, gautose 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tirpale, skleidimo greičiui esant didesniai nei  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . Daugiau informacijos apie proceso mechanizmą suteikia grafikai pateikti 14 pav. (b) įtarpe A ir B. Iš jų galima teigti, kad esant didesnei  $\text{H}^+$  jonų koncentracijai tirpale, bendrą procesą limituoja deguonies adsorbcija ( $\text{O}_{2(\text{ad})} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_{2^-(\text{ad})}$ ), o esant mažesnei  $\text{H}^+$  koncentracijai –  $\text{H}^+$  jonų difuzija ( $\text{OH}_{(\text{ad})} + \text{e}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$ ).

Tiriant ORR reakcijos mechanizmą buvo siekiama išsiaiškinti, kaip TVS smailės potencialas priklauso nuo terpės pH (14 pav. (c)). Iš gautųjų duomenų nustatyta, kad SS/G–60 nanokompozitas katalizuoja ORR dėl paviršiuje esančių funkcinių grupių, pasižyminčių rūgštinėmis savybėmis. 14 pav. (c) įtarpe pateiktoje redukcinės smailės potencialo priklausomybėje nuo terpės pH yra matomas aiškus lūžis ties  $\text{pK}_a \sim 1,1$ . Šie duomenys rodo, kad deguonies redukcijos reakciją ant SS/G–60 paviršiaus katalizuoja stipriomis rūgštinėmis savybėmis pasižyminčios funkcinės grupės. Panašios  $\text{pK}_a$  vertės ( $\sim 1,1$ ) yra būdingos protonizuotiems antriniams aromatiniais aminams, azotui esančiam tiazolo žiede ar poliazometino grandinėse. Akivaizdu, kad SS/G–60 nanokompozito

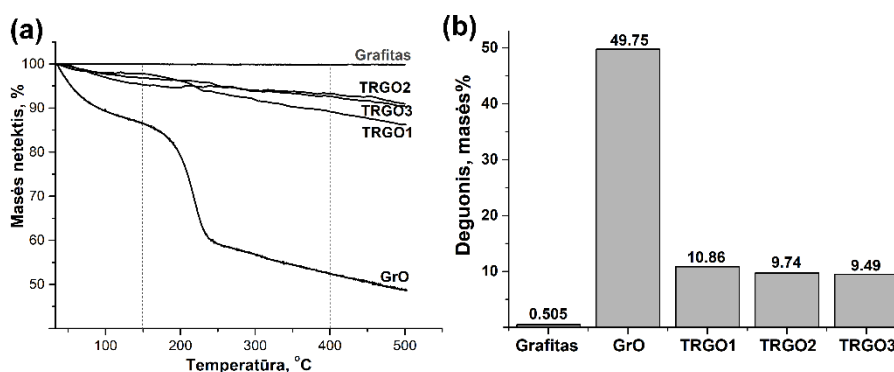
elektrocheminis aktyvumas rūgščioje terpėje yra susijęs su poliazometino grandinių ir ditiuzolo žiedų buvimu  $(SCN)_n$  polimero struktūroje. Sumažėjus  $H^+$  jonų koncentracijai (kai terpės  $pH > 1,5$ ), nanokompozito paviršiuje vykstančios elektrocheminės reakcijos tampa panašios į vykstančias ant grafito paviršiaus (14 (c) pav. įtarpas). Šiuo atveju elektrocheminis ORR procesas vyksta visame katalizatoriaus paviršiuje ir nėra lokalizuotas ties konkrečiomis funkcinėmis grupėmis.

### 3.3. Termiškai redukuoto grafito oksido sintezė ir panaudojimas katalizatoriaus nešikliu biojutikliuose

#### 3.3.1. TRGO frakcijų paruošimas ir charakterizavimas

Trečioje disertacijos dalyje buvo siekiama sukurti optimizuotą metodą, leidžiantį susintetinti skirtingomis savybėmis pasižyminčias TRGO frakcijas (TRGO1, TRGO2 ir TRGO3), kurios būtų panaudotos nešikliais fermento D–fruktozės dehidrogenazės amperometriniuose biojutikliuose. Mėginiams gauti buvo sukonstruota vertikaloji terminės GrO redukcijos ir frakcionavimo sistema, kurios schema yra pateikta disertacijos 2.2.2. poskyryje 6 pav. GrO dalelės, patekusios į vertikalią įkaitintą zoną redukovosi, buvo išnešamos Ar dujų srauto ir priklausomai nuo jų masės, krūvio bei formos buvo surenkamos skirtingose sistemos vietose. Gautosioms TRGO frakcijoms apibūdinti panaudoti įvairūs metodai.

Pradinių medžiagų ir TRGO frakcijų TG bei elementinės analizės duomenys pateikti 15 pav.

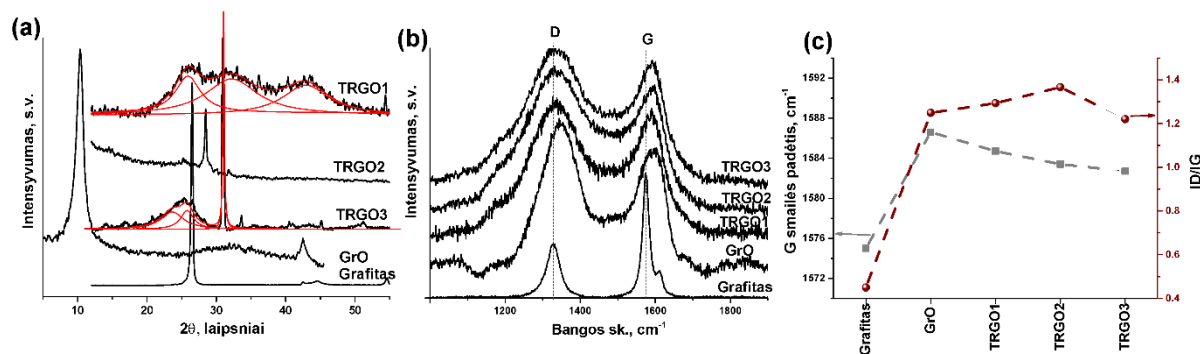


**15 pav.** Grafito, GrO ir TRGO frakcijų TG analizės (a) ir elementinės analizės (b) duomenys.

Matome, kad mėginių TG kreives galime suskirstyti į du etapus – pirmąjį, besitęsiantį nuo 35 °C iki 150 °C, ir antrąjį – nuo 150 °C iki 400 °C. Pirmame etape matomas anglinių medžiagų masės sumažėjimas dėl drėgmės ar adsorbuoto/interkaliuoto vandens pašalinimo. Akivaizdu, kad šiame etape didžiausia masės netektis (net 13 %) būdinga GrO, tuo tarpu TRGO netenka tik iki 5 % savo masės. Antrajame etape (nuo 150 °C iki

400 °C) anglinių medžiagų masės sumažėjimas stebimas dėl labilių karboksi-, laktono ir anhidrido grupių atskilimo nuo anglinių medžiagų paviršiaus, susidarant dujiniam CO<sub>2</sub> ar CO produktams. Šiame etape didžiausia masės netektis būdinga GrO (34 %) ir TRGO1 (8 %). TRGO2 ir TRGO3 atveju stebimas pastovus, nežymus masės mažėjimas visame temperatūros intervale. Tai rodo, kad šios frakcijos turi mažesnę funkcinių grupių kiekį savo paviršiuje lyginant su GrO ir TRGO1. Tai patvirtina ir elementinės analizės duomenys, iš kurių nustatyta, kad TRGO1 frakcijoje yra 10,9 %, TRGO2 – 9,7 %, o TRGO3 – 9,5 % deguonies.

Paruoštų anglinių medžiagų difraktogramos pateiktos 16 pav (a). Grafito XRD difraktogramoje matoma ryški smailė, ties  $2\theta = 26,54^\circ$ , kuri apibūdina grafito heksagoninės kristalinės gardelės (002) plokštumą, taip pat matomos trys mažesnio intensyvumo smailės ties  $2\theta = 42,36^\circ$  (100),  $2\theta = 44,56^\circ$  (101) ir  $2\theta = 55,66^\circ$  (004). Grafitui apskaičiuotas tarpplokštuminis atstumas  $d_{002}$  lygus 0,336 nm, o kristalitų dydis – 31,94 nm. GrO difraktogramoje matomos dvi pagrindinės smailės ties  $2\theta = 10,35^\circ$  ir ties  $2\theta = 42,57^\circ$ . Apskaičiuotas atstumas tarp GrO sluoksnių lygus 0,855 nm, o kristalitų dydis 7,2 nm. Išnagrinėjus TRGO frakcijų difraktogramas pastebėta, kad TRGO2 ir TRGO3 frakcijoms būdingos tvarkingesnės kristalinės struktūros, kadangi difraktogramose stebimos intensyvios, neišplitusios smailės. Tuo tarpu TRGO1 frakcijai būdinga amorfinė struktūra – smailės išplitusios ir persiklojusios viena su kita. Išskaidymas į Gausso funkcijas TRGO1 difraktogramoje leidžia identifikuoti tris viena su kita persiklojančias smailes. Jos sutampa su GrO plačia smaile ties  $2\theta = 32,23^\circ$  ir grafito (002) ( $2\theta = 26,54^\circ$ ), (100) ( $2\theta = 42,36^\circ$ ) bei (101) ( $2\theta = 44,56^\circ$ ) kristalografines plokštumas apibūdinančiomis smailėmis. TRGO2 ir TRGO3 frakcijų difraktogramose esančių smailių padėtys nesutampa nei su grafito nei su GrO, jos pasislinkusios į didesnių kampų sritį. Pagal jas apskaičiuoti tarpplokštuminiai atstumai lygūs 0,313 nm (TRGO2 atveju) ir 0,289 nm (TRGO3 atveju).



**16 pav.** Grafito, GrO ir TRGO frakcijų XRD difraktogramos (a), Ramano sklaidos spektrai (b), G smailės pozicijos ir  $I_D/I_G$  santykio priklausomybė nuo anglinės medžiagos (c).

16 pav. (b). pateikti grafito, GrO ir TRGO frakcijų Ramano sklaidos spektrai. Matome, kad grafito Ramano sklaidos spektre egzistuoja trys būdingos smailės – didelio intensyvumo G smailė ties  $1575\text{ cm}^{-1}$ , D smailė ties  $1328\text{ cm}^{-1}$  ir mažo intensyvumo D' smailė ties  $1612\text{ cm}^{-1}$ . Lyginant GrO ir grafito Ramano sklaidos spektrus pastebėta, kad GrO G smailė pasislinkusi į didesnių bangos skaičių sritį, o D smailės santykinis intensyvumas padidėja. Taip atsitinka dėl to, kad grafito oksidacijos metu grafeno plokštumoje susiformuoja pavienių dvigubųjų ryšių, kurie ir padidina G juostos dažnį. Lyginant TRGO frakcijų G smailės padėtį su GrO G smaile (16 pav. (c)) nustatyta, kad G smailė slenkasi į mažesnių bangos skaičių sritį. Toks poslinkis parodo, kad GrO terminės redukcijos metu dalinai atkuriami  $\pi$  konjuguotų ryšių sistema. Didžiausiais poslinkis būdingas TRGO3 frakcijai, o mažiausiais – TRGO1 frakcijai. Lyginant gautų anglinių medžiagų D ir G smailių intensyvumų santykį ( $I_D/I_G$ ) nustatyta, kad TRGO frakcijos turi daugiau defektų lyginant su grafitu ar GrO. Daugiausiai defektų turi TRGO2 ( $I_D/I_G = 1,4$ ) frakcija.

Anglinių medžiagų savitasis paviršiaus plotas yra viena iš svarbiausių charakteristikų norint jas pritaikyti biojutiklių kūrimui. Todėl paruošti mėginiai buvo tirti BET metodu. Medžiagų  $S_{BET}$  ir vidutinio porų diametro vertės pateiktos 4 lentelėje.

**4 lentelė.** Grafito, GrO ir TRGO frakcijų BET analizės duomenys.

Mėginys	$S_{BET}, \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	vidutinis porų diameteras, Å
Grafitas	13	107,9
GrO	11	42,3
TRGO1	317	142,3
TRGO2	690	148,8
TRGO3	503	146,3

Išanalizavus šiuos duomenis pastebėta, kad TRGO2 mėginys pasižymi didžiausiu paviršiaus plotu, tačiau ši vertė yra žymiai mažesnė nei teorinė grafeno. Tuo tarpu TRGO3 frakcijos  $S_{BET}$  ir vidutinio porų diametro vertės yra mažesnės už TRGO2. Šiuos rezultatus galėjo lemti mažesnė defektų koncentracija TRGO3 frakcijoje lyginant su TRGO2. GrO mėginys pasižymi mažiausiomis  $S_{BET}$  ir vidutinio porų diametro vertėmis, nes GrO struktūra yra kompaktiškesnė lyginant su kitais mėginiais ir matavimo metu  $\text{N}_2$  dujos negali įsiterpti tarp GrO plokštumų.

Ištirtos TRGO frakcijos vėliau buvo panaudotos fermento D–fruktozės dehidrogenazės nešikliais amperometriniuose D–fruktozės biojutikliuose. Sukurtuose biojutikliuose su susintetintomis TRGO frakcijomis vyko tiesioginė elektronų pernaša nuo fermento aktyvaus centro ant nešiklio paviršiaus. Šiuo metu didžiausias dėmesys ir yra

skiriamas būtent tokio tipo fermentų nešiklių paieškoms, kadangi jų veikimui yra nereikalingi elektronų pernašos tarpininkai (EPT), o patys biojutikliai pasižymi dideliu atrankumu savo substratui ir yra pigūs. Verta paminėti, kad biojutikliuose su TRGO frakcijomis pasiektos didelės jautrio D–fruktozei vertės buvo tokios pat eilės kaip ir biojutiklių, kurių veikimui yra reikalingi papildomi EPT.

### 3.4. Grafeno oksido dangų perkėlimo proceso optimizavimas

Grafeno dangos gali būti panaudojamos imobilizuoti fermentams, todėl yra ypač svarbios, kuriant fermentines bioanalitines sistemas. Taip pat šios dangos gali būti taikomos daugelyje kitų sričių – mikroelektronikoje, optoelektronikoje, apsaugai nuo korozijos, įvairių komponentų perskyrimui ir kitur. Labai svarbus grafeno dangų ruošimo etapas yra jų perkėlimas, nes dažniausiai šios dangos ruošiamos ant vienokios rūšies pagrindo, o praktikoje naudojamos ant kitokios rūšies pagrindo. Perkėlimo metu svarbu, kad dangos struktūra pakistų kuo mažiau, todėl būtina parinkti optimalias perkėlimo sąlygas, o tai reikalauja daug laiko ir gamybos sąnaudų.

Paskutinė šio eksperimentinio darbo dalis buvo skirta optimizuoti GO dangų perkėlimo procesą ant lankstaus ir skaidraus PET pagrindo, panaudojant dviejų etapų optimizavimo procedūrą. GO dangos buvo formuojamos iš vandeninių suspensijų, panaudojant laboratorijoje sukurtą filtravimo į tirpalą metodą. Filtravimo įrenginio schema pateikta disertacijos 2.2.5. poskyryje 8 pav.

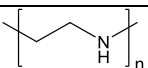
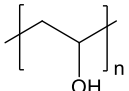
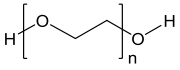
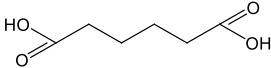
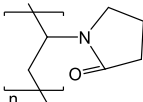
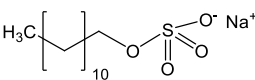

Pirmame optimizavimo etape, siekiant maksimaliai sumažinti eksperimentui reikalingų bandymų skaičių bei detaliai iširti technologinių parametrų įtaką GO dangų perkėlimui ant PET pagrindo, buvo pasirinktas įsotintas Plackett–Burman‘o 7 faktorių planas. Sudaryta Plackett–Burman‘o matematinio planavimo matrica pateikta disertacijos 2.2.5. poskyryje 4 lentelėje. Optimizavimui naudojami septyni technologiniai parametrai ir jų kitimo ribos pateiktos 5 lentelėje.

**5 lentelė.** Optimizavimui naudojami technologiniai parametrai.

Faktoriaus	Technologinis parametras	Kitimo ribos	
		Viršutinė +1	Apatinė -1
A	PET pusės	hidrofilinė	hidrofobinė
B	Membranos storis	1200 nm	400 nm
C	Tarpsluoksnio storis	2,0 μm	0,5 μm
D	Tarpsluoksnio paruošimas	išdžiūvęs 80 °C	išdžiūvęs 20 °C
E	Kaitinimo temperatūra	185 °C	155 °C
F	Suspaudimas po kaitinimo	1,2 MPa	0,3 MPa
G	Tirpiklis	CHCl <sub>3</sub>	DMF

Atliekant Plackett–Burman‘o matematinio planavimo eksperimentą, GO dangos buvo perkeliamos ant skaidraus CG3360 PET pagrindo. Tai dvipusė 0,1 mm storio plėvelė su skirtingomis hidrofilinėmis savybėmis. Optimizavimo proceso metu tirta abiejų, tiek hidrofilinės, tiek hidrofobinės PET pusių įtaka. Perkėlimui buvo pasirinktos dviejų storių (1200 nm ir 400 nm) GO dangos. Siekiant pagerinti dangų sukibimą su pagrindu, ant PET plėvelės suformuoti 2 arba 0,5 μm storio tarp sluoksniai. Tarp sluoksniams naudojamos medžiagos ir jų charakteristikos pateiktos 6 lentelėje. Kitas pasirinktas technologinis parametras – tarp sluoksnio paruošimas (džiovinimas 80 °C arba 20 °C temperatūroje). GO dangų perkėlimas atliktas 185 °C arba 155 °C temperatūroje. Po kaitinimo bandinys buvo spaudžiamas 1,2 MPa arba 0,5 MPa slėgiu, o membraninis PC filtras nutirpintas chloroformu arba dimetilformamidu.

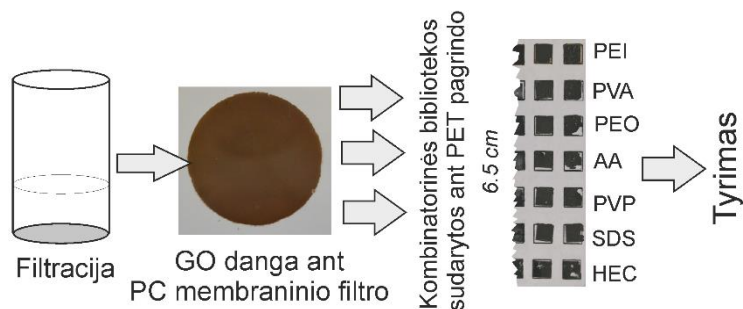
**6 Lentelė.** Tarp sluoksniams naudojamų medžiagų charakteristikos

Tarp sluoksnis	Struktūrinė formulė	T <sub>lyd</sub> ; °C	Molekulinė masė; g · mol <sup>-1</sup>	Tankis; g · cm <sup>-3</sup>
Struktūrinės charakteristikos pažymėtos 19 pav. (a) ir (b).	-	1	2	3
Polietileniminas (šakotas); PEI		10 <sup>a</sup>	1200 <sup>a</sup>	1,08 <sup>a</sup>
Polivinilalkoholis; PVA		200 <sup>a</sup>	40000 <sup>a</sup>	1,27 <sup>a</sup>
Polietilenoksidas; PEO		65 <sup>a</sup>	15000 <sup>a</sup>	1,20 <sup>a</sup>
Adipo rūgštis; AA		151	146	1,36
Polivinilpirolidonas; PVP		165 <sup>a</sup>	24000 <sup>a</sup>	1,20 <sup>a</sup>
Natrio dodeciltetraoksosulfatas SDS		206	288	1,01
2- hidroksietil celiuliozė; HEC <sup>b</sup>		140 <sup>a</sup>	90000 <sup>a</sup>	0,60 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> gamintojo informacija;

<sup>b</sup> R = –OH ar (–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–)<sub>x</sub>–H.

Tyrimams buvo paruoštos kombinatorinės bibliotekos, sudarytos ant PET plėvelės su skirtingais tarp sluoksniais. Kombinatorinių bibliotekų sudarymo schema pateikta 17 pav.



**17 pav.** Kombinatorinių bibliotekų sudarymas ant PET plėvelės.

Kiekvienai sudarytai kombinatoriniai bibliotekai atliktas juodumo nustatymo testas, kurio metu buvo analizuojamos skaitmeninės jų nuotraukos. Iš nuotraukų juodos spalvos intensyvumo buvo sprendžiama apie GO dangų perkėlimo kokybę. Spalvos intensyvumas nuo 0 (intensyviai balta spalva) iki 10 (intensyviai juoda spalva) nustatytas naudojant CorelDraw Graphics Suite X6 programą. Papildomas perkeltų dangų paviršiaus kokybės įvertinimas bei morfologijos tyrimai buvo atlikti naudojant SEM, Ramano sklaidos analizę, adhezijos testą, kontaktinio kampo ir elektrinės varžos matavimus. Visų tyrimų metu gauti duomenys buvo naudojami sudaryti tiesinės regresijos modelį, kurio bendra išraiška pateikta (1) lygtyje:

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^7 b_i x_i \quad (1)$$

čia,  $Y$  – signalo atsako vertė,

$b_i$  – nuolydžio koeficientas, kuris apskaičiuojamas naudojantis (2) lygtimi. Kuo didesnės  $b_i$  vertės kitimo ribos, tuo didesnė parametro (i) įtaka dangų perkėlimui,

$x_i$  – technologinės operacijos skaičius,

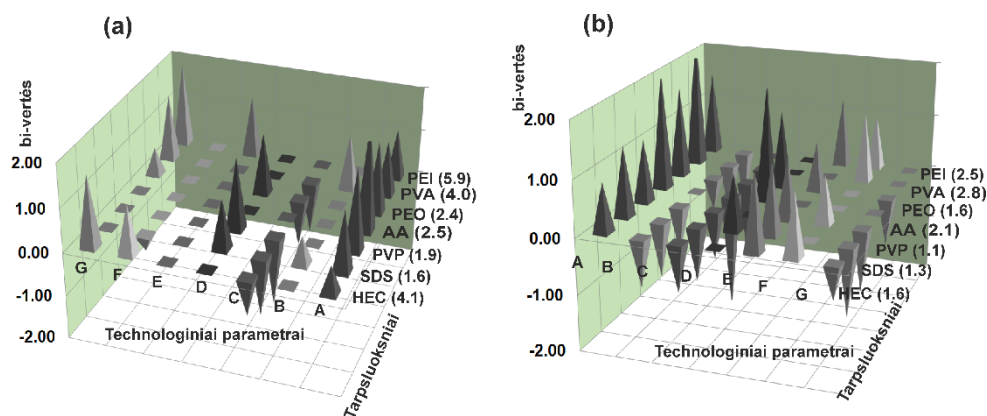
$b_0$  – lygus ilgiui atkarpos, kurią tiesė atkerta  $Y$  ašyje ir apskaičiuojamas naudojantis (3) lygtimi.

$$b_i = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 x_i Y_i \quad (2)$$

$$b_0 = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 Y \quad (3)$$

Vidutinės tiesinio regresijos modelio koeficientų vertės ( $b_i$  ir  $b_0$ ), apskaičiuotos remiantis juodumo testo rezultatais, pateiktos 18 pav (a) ir (b).

Išnagrinėjus pateiktas diagramas nustatyta, kad visais atvejais  $b_0$  koeficientų vertės po adhezijos testo sumažėjo (18 pav (a) ir (b) duomenys pateikti skliausteliuose). Tuo tarpu  $b_i$  vertės prieš ir po adhezijos testo kinta ne taip dėsningai. Prieš adhezijos testą reikšminių koeficientų skaičius yra 24, o po adhezijos testo padidėja iki 35. Tai reiškia, kad mūsų pasirinktieji technologiniai parametrai turi reikšminį poveikį perkeltų GO dangų adhezijos stiprumui.



**18 pav.**  $b_i$  ir  $b_0$  (pateiktos skliaustuose) koeficientų vertės gautos iš tiesinės regresijos modelių, remiantis juodumo testo rezultatais: a – prieš adhezijos testą, b – po adhezijos testo.

Vėliau juodumo testo rezultatams, gautiems prieš ir po adhezijos testo, buvo atlikta koreliacinė analizė, siekiant paaiškinti sąryšį tarp tarpfluoksniams naudojamų medžiagų savybių ir jų poveikio perkėlimo procesui. Koreliacinių tyrimų metu buvo ieškoma ryšio tarp regresijos modelių koeficientų verčių ir parametrų susijusių su organinių molekulių (tarpfluoksnių) struktūra (lydymosi temperatūra, molekulinė masė, tankis). Koreliacinėje analizėje taikyta kompleksinė trinarė tiesinė funkcija ( $F$ -funkcija), kurios bendra išraiška:

$$F = F_1 - F_2 - F_3 \quad (1)$$

Čia pirmasis funkcijos narys  $F_1$  yra atvirkščiai proporcingas tarpfluoksniams naudojamų medžiagų molinei masei ir skaičiuojamas iš (2) lygties:

$$F_1 = 10 + \log_{10} \left( \frac{1}{M} \right) \quad (2)$$

Antrasis  $F$ -funkcijos narys  $F_2$  priklauso nuo  $F_R^*$  – santykio tarp struktūroje esančių alifatinių fragmentų ( $-\text{CH}_2-$ ) ir heteroatomų arba funkcinių grupių skaičiaus:

$$F_2 = F_R^* / 4 \quad (3)$$

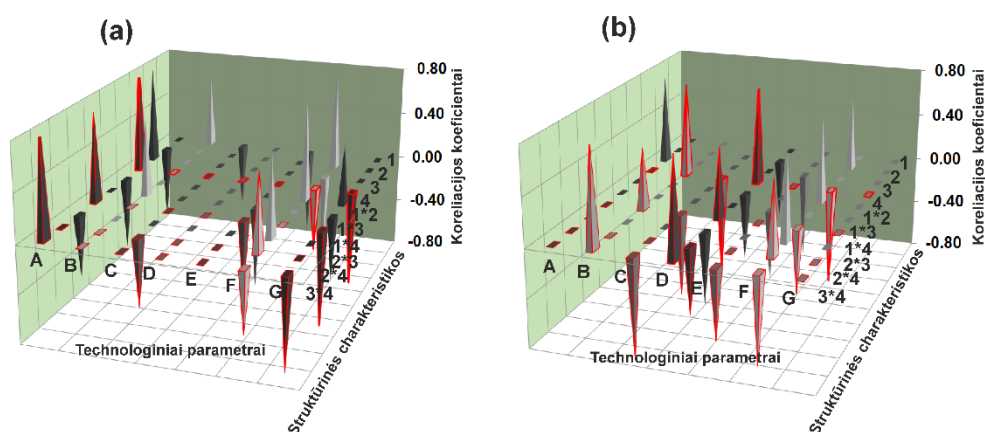
Trečiasis kompleksinės  $F$ -funkcijos narys  $F_3$  buvo įvestas kaip dėmuo, iš anksto nesusietas su tarpfluoksniams naudojamų medžiagų struktūra. Jis buvo nustatytas taikant mažiausių kvadratų metodą. Visos apskaičiuotos vertės pateiktos 7 lentelėje.



**7 lentelė.** Apskaičiuotos  $F$ –funkcijos ir jos narių vertės

Tarp sluoksnis	Struktūrinės funkcijos $F$			$F$
	$F_1$	$F_2$	$F_3$	
PEI	6,92	0,50	4,0	2,4
PVA	5,40	0,50	2,0	2,9
PEO	5,82	0,25	0,0	5,6
AA	7,84	0,50	0,0	7,3
PVP	5,62	0,75	0,0	4,9
SDS	7,54	3,00	0,0	4,5
HEC	5,05	0,45	3,0	1,6

Koreliacinės analizės rezultatai, siejantys regresijos modelių koeficientų vertes su tarp sluoksniams naudojamų medžiagų struktūrinėmis charakteristikomis (lydomosi temperatūra (1), molekulinė masė (2), tankis (3)) pavaizduoti 19 pav. (a) ir (b). Struktūrinės charakteristikos (1, 2, 3) pateiktos 6 lentelėje, o  $F$ –funkcija pažymėta 4.



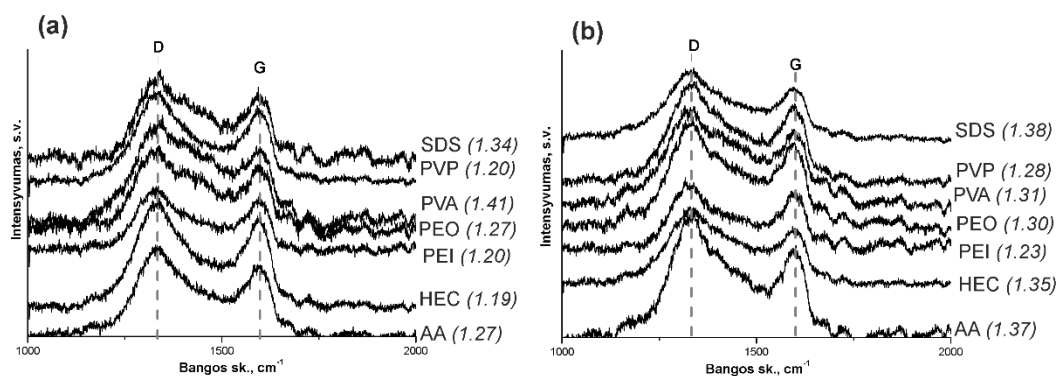
**19 pav.** Koreliacinės analizės rezultatų diagramos. a – prieš adhezijos testą, b – po adhezijos testo.

Koreliacijos vertinimas buvo atliktas tiek individualioms struktūrinėms charakteristikoms, tiek jų verčių sandaugoms. Tais atvejais, kuomet naudojama  $F$ –funkcija ar  $F$ –funkcijos ir kitų struktūrinių charakteristikų verčių sandauga, koreliacijos koeficientai pažymėti raudonais apvadais. Diagramose pateikti tik tie koreliacijos koeficientai, kurių absoliučios vertės didesnės už 0,5.

Koreliacinės analizės metu nustatyta, kad svarbų vaidmenį dangų perkėlimo kokybei turi ne tik pasirinkti technologiniai parametrai, bet ir vandeniliniai ryšiai, susidarantys tarp tarp sluoksnių ir GO. Polimero grandinės (tarp sluoksnių) gebėjimą sudaryti vandenilinius ryšius atspindi trečiasis funkcijos narys  $F_3$ . Išnagrinėjus 7 lentelę, nustatyta, kad  $F_3$  reikšminės vertės yra būdingos tik trims polimerams:  $F_3(\text{PEI}) > F_3(\text{HEC}) > F_3(\text{PVA})$ . Pastarieji linkę lengvai suformuoti vandenilinius ryšius ir reaguoti su PET ir GO

fragmentais. Tuo tarpu naudojant PEO ir PVP polimerus, vandeniliniai ryšiai nesusidaro, kadangi  $F_3(\text{PEO}) = F_3(\text{PVP}) = 0$ . PVP atveju vandeniliniai ryšiai nesusidaro dėl erdviųjų trukdžių – trigubo  $-\text{CH}_2-$  fragmento pirolidono žiede. Taip pat  $F_3$  nurodo sąveikos tarp tarpfluoksnio molekulių ir GO lakštų stiprumą. Šis narys turi didesnes vertes ilgagrandėms molekulėms, o trumpagrandėms tokioms kaip AA arba SDS – lygus nuliui. Tai reiškia, kad net esant stipriai sąveikai tarp mažų molekulių ir GO lakšto,  $F_3$  narys neturi reikšminio poveikio GO dangų perkėlimo kokybei. AA ir SDS tarpfluoksnų poveikis GO dangų perkėlimui išreiškiamas tik per  $F$ -funkcijos  $F_1$  arba  $F_2$  narius, kurie nesusiję su vandenilinių ryšių susidarymu. Taip pat verta paminėti ir tai, kad reikšminė koreliacija pastebėta tarp  $F$ -funkcijos ir technologinių parametrų A, D ir G, susijusių su hidrofilinėmis ir hidrofobinėmis medžiagų savybėmis. Tai sustiprina hipotezę apie vandenilinių ryšių svarbų vaidmenį GO dangų perkėlimo kokybei.

Šiekiant įvertinti GO struktūros pokyčius prieš ir po adhezijos testo, buvo atlikta Ramano sklaidos spektrinė analizė, kurios duomenys pateikti 20 pav. (a) ir (b).



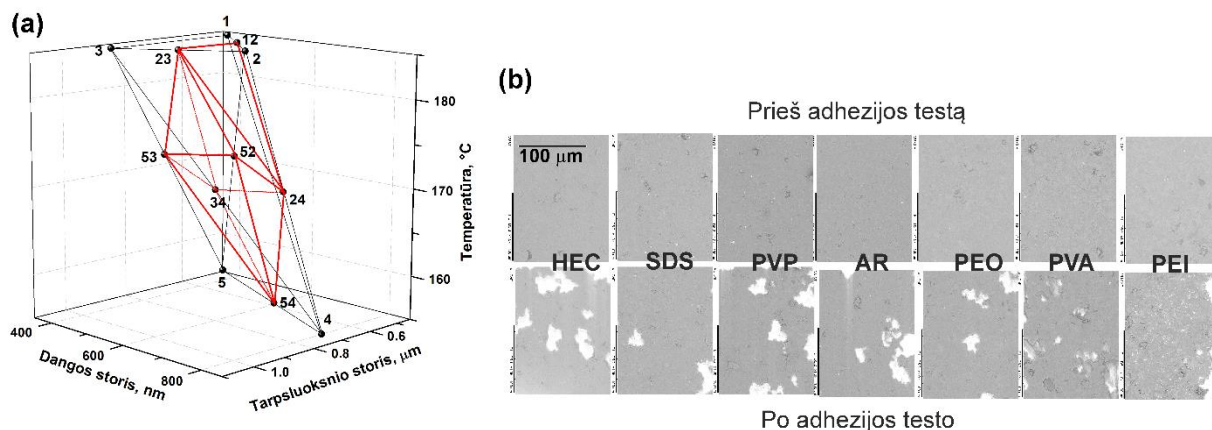
**20 pav.** GO dangų Ramano sklaidos spektrai: a – prieš adhezijos testą, b – po adhezijos testo.

Matome, kad visuose spektruose egzistuoja dvi būdingos smailės – D smailė ties  $1310 - 1430 \text{ cm}^{-1}$  ir G smailė ties  $1580 \text{ cm}^{-1}$ . Smailių D ir G santykis ( $I_D/I_G$ ), apibūdinantis GO struktūros defektų skaičių, nurodytas skliaustuose šalia atitinkamos kreivės. Iš  $I_D/I_G$  verčių nustatyta, kad tarpfluoksniams naudojamos medžiagos turi skirtingą poveikį GO struktūrai. Prieš adhezijos testą didžiausios  $I_D/I_G$  vertės nustatytos mėginams su SDS ir PVA tarpfluoksniais (1,34 – 1,41). Tai susiję su dideliu SDS ir PVA paviršiaus aktyvumu. Naudojant kitus tarpfluoksnius  $I_D/I_G$  kito 1,19 – 1,27 intervale. Daugeliu atveju po adhezijos testo  $I_D/I_G$  vertės padidėja, kas reiškia, kad GO struktūroje atsiranda daugiau defektų. Tuo tarpu PVA tarpfluoksnio atveju stebimas šio santykio sumažėjimas.

Apibendrinus visus rezultatus, galima teigti, kad GO dangų perkėlimo kokybei reikšminę įtaką turi šie technologiniai parametrai: PET pagrindo pusės (A), tarpfluoksnio storis (C), dangos storis (B) ir perkėlimo proceso temperatūra (E). Tačiau tik trys iš jų (C,

B ir E) yra tinkami tolimesnėms optimizavimo procedūroms, kadangi jų vertės galima keisti plačiame intervale.

Antrame optimizavimo etape buvo atliekamas C, B ir E technologinių parametru optimizavimas simplekso metodu trimatėje erdvėje. Simplekso tetraedru viršūnių koordinatės, kurios atspindi GO dangų perkėlimo sąlygas, pavaizduotos grafiškai 21 pav. (a).



**21 pav.** Simplekso iliustracija 3D erdvėje (a), GO dangų, perkeltų optimaliomis sąlygomis, SEM nuotraukos (b).

Skirtingomis sąlygomis (atitinkančios tetraedro viršūnę) perkeltų GO dangų kokybė buvo vertinama po adhezijos testo, pagal juodos spalvos intensyvumą. Juodumo testo rezultatai pateikti disertacijos 3.4 skyriuje 19 lentelėje. Mažiausioms juodumo vertėms buvo apskaičiuojamos naujų taškų koordinatės.

Atlikus optimizavimą simplekso metodu, nustatyta, kad optimalios GO dangų perkėlimo sąlygos sutampa su 23 taško koordinatėmis. Gautos koordinatės atitinka šias sąlygas: GO dangos storis – 500 nm, tarp sluoksnių storis – 0,80 μm ir temperatūra – 185 °C. Iš SEM nuotraukų nustatyta, kad šiomis sąlygomis perkeltų GO dangų kokybė ir jų sukibimo su pagrindu stiprumas yra geras arba labai geras, kaip PEI atveju (21 pav. (b)).

## 4. IŠVADOS

1. Rūgštiniai grafeniniai katalizatoriai buvo susintetinti modifikuojant TRGO koncentruota sieros rūgštimi, 4–aminobenzensulfonine rūgštimi arba koncentruota fosforo rūgštimi. Ištyrus paruoštus mėginius FTIR, TGA, XPS ir EA metodais buvo nustatyta, kad funkcionalizavus TRGO, jo paviršiuje yra prisijungusios sulfoninės ar fosfatinės funkcinės grupės. TRGO ir funkcionalizuoto TRGO stuktūros pokyčiai buvo įvertinti XRD, SEM metodais. BET analizės duomenys patvirtino, kad visi paruošti mėginiai buvo mezoporingos arba makroporingos medžiagos. Taip pat paruošti mėginiai buvo pritaikyti

katalizatoriais rapsų aliejaus peresterinimo reakcijoje su metanoliumi. Katalizinio aktyvumo testo duomenys parodė, kad visi mėginiai buvo aktyvūs minėtoje reakcijoje, tačiau didžiausia biodyzelino išeiga gauta reakcijos mišinyje esant mėginiui funkcionalizuotam 4-aminobenzensulfonine rūgštimi (išeiga ~ 80%).

2. Baziniai grafininiai katalizatoriai buvo susintetinti skirtingomis sąlygomis modifikuojant TRGO dujinio amoniako atmosferoje arba melaminu. Ištyrus paruoštus mėginius FTIR, TGA, XPS ir EA metodais buvo nustatyta, kad funkcionalizavus TRGO, jo paviršiuje yra prisijungusios azoto funkcinės grupės. XPS analizės metodas taip pat parodė, kad TRGO paviršiuje yra išsidėsčiusios N–C sp<sup>3</sup>, piridininio, amino arba piridono, pirolinio ir grafitinio azoto funkcinės grupės. Ištyrus mėginius BET metodu buvo nustatyta, kad visi paruošti mėginiai buvo mezoporingos ar makroporingos medžiagos ( $V_{\mu} = 0$ ). TRGO ir funkcionalizuoto TRGO paviršiaus stuktūros pokyčiai buvo įvertinti XRD, SEM metodais. Katalizinio aktyvumo testo duomenys parodė, kad visi mėginiai buvo aktyvūs rapsų aliejaus peresterinimo reakcijoje su metanoliumi, tačiau didžiausia biodyzelino išeiga gauta reakcijos mišinyje esant mėginiui funkcionalizuotam 8 val. dujinio amoniaku 950 °C temperatūroje (išeiga ~ 65%).

3. Atlikus GrO su KSCN mechanocheminę reakciją, buvo susintetinta (SCN)<sub>n</sub>/grafeno nanokompozitinė medžiaga. SEM analizės metu nustatyta, kad mechanocheminės reakcijos metu susiformavusių GrO lakštų kraštai yra banguoti. Nors FTIR spektroskopijos metodu nustatyta, kad neorganinio polimero struktūra dalinai priklauso nuo sintezės metodo, tačiau visais atvejais FTIR spektruose matomos poliazometino grandinėms būdingos smailės. XRD analizės duomenys parodė, kad GrO su KSCN mechanocheminės reakcijos metu vyksta GrO redukcija ir formuojasi politiocianogenas, kurio charakteringa smailė yra ties  $2\theta = 26,12^{\circ}$ . EA ir XPS tyrimų rezultatai patvirtino, kad mechanocheminė reakcija vyksta GrO lakštų kraštuose. XPS analizė taip pat parodė, kad SS/G nanokompozito produktuose atsiranda kalio jonų, S–S ir C–S ryšių bei poliazometino grandinių. TGA/DTG kreivės parodė, kad mechanocheminės reakcijos metu susidarę produktai geriau adsorbuoja vandenį ir kitas mažas molekules ar jonus nei GrO. Atlikus struktūros charakterizavimo tyrimus, nustatyta, kad produktai, gauti GrO su KSCN mechanocheminės reakcijos metu, savo sudėtyje turi polimerizuotų SCN<sup>-</sup> fragmentų ir poliazometino grandinių, susijungusių su GrO per S atomus.

4. Elektrocheminiai matavimai parodė, kad SS/G–60 nanokompozitas rūgštinėje terpėje pasižymėjo puikiu elektrokataliziniu aktyvumu. Apskaičiuotas srovės tankis (21,4 mA · m<sup>-2</sup>) buvo 5 kartus didesnis lyginant su komerciniu Pt katalizatoriumi (4,2 mA · cm<sup>-2</sup>). Taip pat nustatyta, kad ORR mechanizmas rūgštinėje terpėje priklauso

nuo  $H^+$  jonų koncentracijos. Esant didesnei  $H^+$  jonų koncentracijai tirpale, bendrą procesą limituoja deguonies adsorbicija, o esant mažesnei  $H^+$  koncentracijai –  $H^+$  jonų difuzija.

5. Trys skirtingomis fizikocheminėmis savybėmis pasižyminčios TRGO frakcijos buvo paruoštos naudojant vertikalią GrO terminės redukcijos sistemą. Frakcionavimo procesas buvo pagrįstas sedimentacijos greičiu, kuris priklausė nuo atstumo nuo įkaitintos reakcijos zonos. Nustatyta, kad gautos TRGO frakcijos buvo skirtingų dalelių dydžių ir pasižymėjo skirtinga elektrostatinio krūvio kaupimo geba. Be to, pastebėta, kad visų trijų TRGO frakcijų piltinis tankis ( $0,015 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  – TRGO1,  $0,017 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  – TRGO2 ir  $0,014 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  – TRGO3 atvejais) žymiai sumažėjo palyginus su grafito ar GrO ( $0,786 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) piltiniu tankiu. TRGO frakcijų paviršiaus morfologijos ir stuktūros skirtumai buvo įvertinti XRD ir SEM metodais. Nustatyta, kad TRGO1 frakcijai, sudarytai iš maždaug 5 grafito sluoksnių, būdinga amorfinė struktūra, tuo tarpu TRGO2 ir TRGO3 atvejais gauta labiau tvarkinga struktūra. Iš elementinės ir TG analizės rezultatų nustatyta, kad TRGO2 and TRGO3 frakcijos turi mažesnę funkcinę grupių kiekį paviršiuje lyginant su GrO ar TRGO1. Ramano spektrai parodė, kad GrO ir visose TRGO frakcijose yra didesnis defektų skaičius nei grafito. Didžiausiu defektų skaičiumi ir paviršiaus plotu pasižymėjo TRGO2 frakcija ( $I_D/I_G = 1,4$  ir  $S_{BET} = 689,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ).

6. GO dangų perkėlimo ant skaidraus PET pagrindo procesas buvo optimizuotas panaudojus dviejų etapų optimizavimo procedūrą: Plackett–Burman‘o 7 faktorių planas (pradinis etapas) ir eksperimento planavimas simplekso metodu (paskutinis etapas). Naudojant Plackett–Burman‘o planą nustatyta, kad didžiausią įtaką GO dangų perkėlimo kokybei turi PET pagrindo pusės, tarp sluoksnių storis, dangos storis ir perkėlimo proceso temperatūra. Taip pat koreliacinės analizės metu nustatyta, kad svarbų vaidmenį dangų perkėlimo kokybei turi ir vandeniliniai ryšiai, susidarantys tarp PET, tarp sluoksniams naudojamų medžiagų ir GO funkcinę grupių. SEM analizės duomenys parodė, kad po perkėlimo procedūros GO nanoslukšnio paviršiaus morfologija priklauso nuo tarp sluoksniams naudojamos medžiagos. Ramano spektroskopijos duomenys atskleidė tipiškus GO nanoslukšnių struktūros pokyčius. Be to, nustatyta, kad GO nanolakšto išsidėstymas ir struktūra gali būti lengvai kontroliuojama, parenkant atitinkamą tarp sluoksnį. Paskutiniame etape buvo rastos optimalios perkėlimo sąlygos, kurios yra tokios: temperatūra –  $185 \text{ }^\circ\text{C}$ , GO dangos storis –  $500 \text{ nm}$  ir tarp sluoksnių storis –  $0,80 \text{ }\mu\text{m}$ . Esant optimalioms sąlygoms, perkeltų GO dangų kokybė ir jų sukibimo su pagrindu stiprumas gali būti laikomas geru arba labai geru.

## MOKSLINIŲ DARBŲ, APIBENDRINTŲ DAKTARO DISERTACIJOJE SĄRAŠAS

### **Straipsniai recenzuojamuose žurnaluose:**

1. **J. Gaidukevič**, J. Razumienė, I. Šakinytė, S. L. H. Rebelo, J. Barkauskas, Study on the structure and electrocatalytic activity of graphene-based nanocomposite materials containing (SCN)<sub>n</sub>, Carbon 118 (2017) 156 – 167.
2. I. Šakinytė, J. Barkauskas, **J. Gaidukevič**, J. Razumienė, Thermally reduced graphene oxide: The study and use for reagentless amperometric D-fructose biosensors, Talanta 144 (2015) 1096 – 1103.
3. J. Barkauskas, **J. Dakševič**, S. Budrienė, J. Razumienė, I. Šakinytė, Adhesion of graphene oxide on a transparent PET substrate: a study focused on the optimization process, Journal of Adhesion Science and Technology 28 (2014) 2016 – 2031.

### **Straipsnių, nesusijusių su disertacijos tema, sąrašas:**

1. 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 (2012) 5852 – 5860.
2. J. Barkauskas, I. Stankevičienė, **J. Dakševič**, A. Padarauskas, Interaction between graphite oxide and Congo red in aqueous media, Carbon 49 (2011) 5373 – 5381.

### **Pranešimų mokslinėse konferencijose tezės:**

1. J. Razumienė, I. Šakinytė, V. Gurevičienė, **J. Gaidukevič**, J. Barkauskas, Thermally reduced graphene oxide fractions for urea biosensor design: implementation and study. 150<sup>th</sup> ICB Seminar “Micro and Nanosystems in biochemical Analysis”, Warsaw, Poland, 12<sup>th</sup> – 14<sup>th</sup> of November, 2016, p. 22.
2. **J. Gaidukevič**, J. Barkauskas, J. Razumienė, I. Šakinytė, R. Baronas, K. Petrauskas, Graphene/(SCN)<sub>n</sub> composites as efficient electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. 3<sup>rd</sup> European Conference on Smart Inorganic Polymers, Porto, Portugal, 12<sup>th</sup> – 14<sup>th</sup> of September, 2016, p. 61.
3. **J. Gaidukevič**, J. Barkauskas, I. Šakinytė, J. Razumienė, Graphite oxide/(SCN)<sub>x</sub> nanocomposite materials: synthesis, characterization and applications for ORR. 18<sup>th</sup> International Conference-School “Advanced Materials and Technologies 2016”, Palanga, Lithuania, 27<sup>th</sup> – 31<sup>th</sup> of August, 2016, p. 116.
4. J. Barkauskas, **J. Gaidukevič**, J. Razumienė, I. Šakinytė, R. Baronas, K. Petrauskas, Electrocatalytic activity of graphene/(SCN)<sub>n</sub> composites for oxygen reduction reaction.

World Conference on Carbon “Carbon'16”, Pennsylvania, JAV, 10<sup>th</sup> – 15<sup>th</sup> of July, 2016, p. 1 – 6.

5. **J. Gaidukevič**, J. Barkauskas, P. Rechnia, A. Miklaszewska, M. Kozłowski, Functionalized graphene oxide and its application in rapeseed oil transesterification reaction. 59<sup>th</sup> scientific conference for students of physics and natural sciences “Open readings/Laisvieji skaitymai 2016”, Vilnius, Lithuania, 15<sup>th</sup> – 18<sup>th</sup> of March, 2016, p. 173.

6. **J. Gaidukevič**, J. Barkauskas, P. Rechnia, A. Miklaszewska, M. Kozłowski, Nitrogen – Enriched Reduced Graphite Oxide as Solid Basic Catalyst for Transesterification of Rapeseed oil. 2<sup>nd</sup> International Conference of Chemists “Nanochemistry and Nanomaterials 2015”, Vilnius, Lithuania, 22<sup>th</sup> – 24<sup>th</sup> of October, 2015, C5.

7. **J. Gaidukevič**, P. Rechnia, A. Miklaszewska, J. Barkauskas, M. Kozłowski, Functionalized graphene-like materials as efficient solid catalysts for transesterification of rapeseed oil. 6<sup>th</sup> International Conference on Carbon for Energy Storage/Conversion and Environment Protection (CESEP' 2015), Poznań, Poland, 18<sup>th</sup>– 22<sup>th</sup> of October, 2015, p. 111.

8. J. Barkauskas, **J. Gaidukevič**, J. Razumienė, I. Šakinytė, Synthesis and investigation of graphene-based parathiocyanogen nanocomposites. 2<sup>nd</sup> European Conference on Smart Inorganic Polymers, Uppsala, Sweden, 24<sup>th</sup> – 26<sup>th</sup> of September, 2015, p. 43.

9. **J. Gaidukevič**, P. Rechnia, A. Miklaszewska, J. Barkauskas, M. Kozłowski, Modified thermally reduced graphite oxide and its application in transesterification reaction of rapeseed oil. 17<sup>th</sup> international conference-school “Advanced materials and technologies 2015”, Palanga, Lithuania, 27<sup>th</sup> – 31<sup>th</sup> of August, 2015, p. 42.

10. I. Šakinytė, J. Razumienė, J. Barkauskas, **J. Gaidukevič**, Terminiškai redukuoto grafeno oksido frakcijos: savybių studija ir taikymas efektyviai bioelektrokatalizei. Penktoji jaunųjų mokslininkų konferencija “Fizinių ir technologijos mokslų tarpdalykiniai tyrimai”, Vilnius, Lietuva, vasario 10 d., 2015, p. 31 – 33.

11. **J. Gaidukevič**, J. Barkauskas, K. Petrikaitė, Graphene-based nanocomposite materials containing parathiocyanogen. International conference of Lithuanian Chemical Society, dedicated to Professor Vitas Daukšas on his 80<sup>th</sup> birth anniversary „Chemistry and chemical technology 2015“, Vilnius, Lithuania, 23<sup>th</sup> of January, 2015, p. 79 – 82.

12. I. Šakinytė, J. Razumienė, J. Barkauskas, **J. Dakševič**, Synthesis and characterization of sp<sup>2</sup> hybridized carbonaceous materials for D-(-)-tagatose biosensing. 2<sup>nd</sup> USA International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials (NANOSMAT USA), Houston, JAV, 19<sup>th</sup> – 22<sup>th</sup> of May, 2014, p. 118.

13. J. Barkauskas, **J. Dakševič**, E. Škikūnaitė, J. Razumienė, I. Šakinytė, Application of carbon nanomaterials in bioanalysis. The international and interdisciplinary conference

“Nanotechnology: Research and Development“, Vilnius, Lithuania, 15<sup>th</sup> – 16<sup>th</sup> of May, 2014, p. 37.

14. **J. Dakševič**, J. Barkauskas, Graphene oxide: thermal exfoliation and characterization. International Conference of Lithuanian Chemical Society „Chemistry and chemical technology 2014“, Kaunas, Lithuania, 25<sup>th</sup> of April, 2014, p. 83 – 86.

15. I. Šakinytė, J. Razumienė, **J. Dakševič**, J. Barkauskas, Graphite oxidation products: characterization and application. 5<sup>th</sup> international symposium „Advanced micro- and mesoporous materials“, Bulgaria, 6<sup>th</sup> – 9<sup>th</sup> of September, 2013, p. 79.

16. **J. Dakševič**, J. Barkauskas, Transfer of graphene oxide coatings onto polyethylene terephthalate: simplex optimization study. Studentų mokslinė konferencija “Chemistry and Chemical Technology of Inorganic Materials”, Kaunas, Lithuania, 24<sup>th</sup> – 25<sup>th</sup> of April, 2013, p. 93 – 97.

17. **J. Dakševič**, J. Barkauskas, Transfer of graphene oxide coatings onto polyethylene terephthalate substrate: a simplex optimization study. 56<sup>th</sup> scientific conference for young students of physics and natural sciences “Open readings/Laisvieji skaitymai 2013”, Vilnius, Lietuva, 20<sup>th</sup> – 23<sup>th</sup> of March, 2013, p. 187.

18. **J. Dakševič**, J. Barkauskas, Graphene oxide coatings: parametric study of the transfer onto polyethylene terephthalate substrate. International conference of young chemists “Nanochemistry and Nanomaterials”, Palanga, Lithuania, 7<sup>th</sup> – 9<sup>th</sup> of December, 2012, p. 21.

19. J. Barkauskas, **J. Dakševič**, I. Šakinytė, Graphite oxidation products: synthesis and examination. 10-oji Lietuvos chemikų tarptautinė konferencija “Chemija 2011”, Vilnius, Lithuania, 14<sup>th</sup> – 15<sup>th</sup> of October, 2011, p. 30.

20. R. Trusovas, G. Račiukaitis, J. Barkauskas, **J. Dakševič**, I. Šakinytė, R. Mažeikienė, Grafito oksido su Kongo raudonojo dažais redukavimas į grafeną lazerio spinduliuote. 39-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija, skirta Rutherfordo atomo modelio 100 metų jubiliejui paminėti, Vilnius, Lithuania, 6<sup>th</sup> – 8<sup>th</sup> of October, 2011, p. 314.

21. 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<sup>th</sup> – 29<sup>th</sup> of July, 2011, p. 5373 – 5381.

22. 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<sup>th</sup> – 29<sup>th</sup> of July, 2011.



## SUMMARY

### NANO-STRUCTURED GRAPHENE CATALYSTS, CATALYST SUPPORTS AND COATINGS: SYNTHESIS AND INVESTIGATION

The initial aim of this work was to investigate the potential application of acidic and basic graphene-based catalysts used in biodiesel production by transesterification reaction of rapeseed oil with methanol. For this purpose, solid acid graphene-based catalysts were prepared by grafting of sulphonic or phosphate groups on the surface of thermally reduced graphene oxide (TRGO) by treating it with concentrated sulphuric acid, in situ generated diazonium salt of 4-aminobenzenesulphonic acid or concentrated phosphoric acid. To introduce basic sites, TRGO was modified with gaseous ammonia or melamine at different conditions. The structural characteristics and surface morphologies of prepared catalysts were evaluated using SEM, XRD, TGA, XPS, nitrogen adsorption measurements, potentiometric titration, elemental analysis and FTIR spectroscopy. The catalytic activity of the obtained catalysts was compared to commercially available acidic catalyst Amberlyst-15 or basic NaOH. The obtained results revealed that all catalysts were active in transesterification process, however, significant differences in the yield of biodiesel were observed, depending on the method of catalyst preparation. The highest yield of fatty acid methyl esters of 80% was obtained for TRGO functionalized with 4-aminobenzenesulphonic acid and this result is much better than that compared with commercial catalyst Amberlyst-15 (60%). Promising results were also obtained using sample functionalized with ammonia at 950 °C for 8 h (the yield of FAME was up to 65%).

In the second part of this work we report the development of a novel graphene-based nanocomposite material in order to fabricate superior metal-free catalyst for oxygen reduction reaction. The nanocomposite was synthesized via a facile and cost-effective solid-solid reaction between graphite oxide (GrO) and KSCN, where the thiocyanate fragments undergo polymerization. The structure of polythiocyanogen (SCN)<sub>n</sub> in this nanocomposite was compared to the structure of (SCN)<sub>n</sub> prepared by different routes: in solid-solid reaction between KSCN and (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> and during the thermal polymerization of thiocyanogen (SCN)<sub>2</sub>. The structural characterization of synthesized polymers was performed using SEC, XRD, SEM, FTIR, TGA/DTG, XPS, and elemental analysis. It was determined that the structure of polymers is characterized by polyazomethine chains. Differences in the structure of (SCN)<sub>n</sub> were determined dependent on the preparation method. The solid-solid reaction between GrO and KSCN occurs basically on the edges of GrO to form a characteristic curled morphology, which emerges due to the attachment of short oligomeric (SCN)<sub>n</sub> chains at the edges of GrO. This structure is beneficial for the better adsorption of water and other small molecules and ions. The

electrocatalytic activity of prepared nanocomposite material towards oxygen reduction reaction (ORR) was examined. Linear sweep voltammetry measurements revealed remarkable catalytic performance of product SS/G-60 in acidic media. The current density in the presence of SS/G-60 ( $21.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) is 5 times higher compared to that of commercial catalyst. Investigation of the mechanism of ORR onto SS/G-60 nanocomposite indicated that the protonated nitrogen atoms from the polyazomethine oligomer in active sites can act as catalysts. Also it was found that the mechanism of ORR in acidic media in the presence of SS/G nanocomposite material is dependent on the concentration of  $\text{H}^+$  ions. At higher  $\text{H}^+$  concentrations the process of electrochemical reduction is limited by adsorption of  $\text{O}_2$ . Meanwhile, at higher pH values ( $\text{pH} > 1.0 \div 1.5$ ) the process is likely to be limited by the diffusion of  $\text{H}^+$  ions.

In the next part of this work the potential application of TRGO as a support for D-fructose dehydrogenase enzyme was investigated. Aiming to create a reagentless amperometric D-fructose biosensor, graphene based electrode materials were synthesized using a thermal shock technique in the reduction of graphite oxide. Our method allowed to separate and collect three different fractions of TRGO with different physicochemical properties. The particles in all three TRGO fractions were different in size and in ability to accumulate an electrostatic charge. Significant decrease in bulk density of all three TRGO fractions compared to the pristine graphite and GO was observed. The SEM results also showed the changes in morphology of TRGO fractions. Likewise, the XRD analysis revealed the differences in the structure of three TRGO fractions. The particles in TRGO1 were amorphous and consisted of  $\sim 5$  graphene layers. The distance that a particle travelled from the reaction zone was directly proportional to the defect concentration. The defects were produced via the loss of the oxygen-containing functional groups at higher temperatures. TGA analysis showed that the TRGO2 and TRGO3 fractions include less oxygen-containing functional groups in comparison with these in TRGO1. Raman spectra indicated that GrO and all TRGO fractions contain increased amount of defects compared to that of pristine graphite. The particles of TRGO2 fraction possess highest amount of defects as well as the BET surface area of the TRGO2 reaches the highest value among the other fractions. All three fractions of TRGO were applicable for design of amperometric D-fructose biosensors acting on direct electron transfer principles.

The last part of experimental work was to optimize the process of transfer of GO coatings prepared by filtration on the transparent polyethylene terephthalate substrate. The two-stage optimization procedure (Plackett–Burman experimental design and a simplex algorithm) was chosen for this study. During the initial stage it was determined that the quality of GO coating transfer most of all is influenced by the optimization parameters as

follows: side of the PET substrate, interlayer thickness, coating thickness, and transfer temperature. Using a quantitative structure property relationship strategy, it was stated that the hydrogen bonds play a very important role in the quality assurance of the process of GO transfer. However, the effect of hydrogen bonds revealed only in the case when these molecules are sufficiently large. SEM images have shown that the morphology of GO layer after transfer is dependent on the interlayer material. Raman spectra revealed typical changes in the structure of the single GO layer using different interlayer materials. At the second stage, the optimal conditions for the GO transfer procedure were found as follows: temperature – 185 °C, thickness of GO coating – 500 nm and thickness of the interlayer – 0,80 μm. GO coatings obtained under optimal conditions can be characterized by good adhesion to the PET substrate.

## GYVENIMO APRAŠYMAS

*Gimimo data, vieta* 1988 08 14, Vilnius  
*Telefonas* +370 677 88544  
*El. paštas* Justina.gaidukevic@chf.vu.lt

### Išsilavinimas

*2013- dabar* Fizinių mokslų srities, chemijos mokslo krypties doktorantūros studijos, Vilniaus universitetas  
*2011-2013* Chemijos magistro laipsnis, Vilniaus universitetas  
*2007-2011* Chemijos bakalauro kvalifikacinis laipsnis, Vilniaus universitetas  
*1995-2007* Vidurinis išsilavinimas, Vilniaus rajono Rukainių vidurinė mokykla

### Darbo patirtis:

*2017 09 iki dabar* Jaunesnioji asistentė, Vilniaus universitetas, Chemijos ir geomokslų fakultetas, Chemijos institutas.  
*2016 04 iki dabar* Jaunesnioji mokslo darbuotoja, Vilniaus universitetas, Chemijos ir geomokslų fakultetas, Chemijos institutas. Projekto pavadinimas "Anglies elektronikos grandynas su integruotais lauko tranzistoriumi ir grafeno superkondensatoriumi detektorių moduliams", projekto Nr. LAT-11/2016  
*2016 09 -2017 08* Asistentė, Vilniaus universitetas, Chemijos ir geomokslų fakultetas, Chemijos institutas.  
*2015 11 – 2016 06* Chemijos mokytoja, Vilniaus r. Rukainių gimnazija.  
*2014-01 – 2014 12* Jaunesnioji mokslo darbuotoja, Vilniaus universitetas, Biotechnologijos institutas (administracija). Projekto pavadinimas „Biotechnologija ir biofarmacija: fundamentiniai ir taikomieji tyrimai“, projekto Nr. VP1-3.1-ŠMM-08-K-01-005  
*2012 09 – 2013 12* Tyrėja, Vilniaus universitetas, Biotechnologijos institutas (administracija). Projekto pavadinimas „Biotechnologija ir biofarmacija: fundamentiniai ir taikomieji tyrimai“, projekto Nr. VP1-3.1-ŠMM-08-K-01-005  
*2010 10 – 2011 09* Laborantė, Vilniaus universitetas, Chemijos fakultetas, Bendrosios ir neorganinės chemijos katedra. Projekto pavadinimas „Kontrastingų termoizoliacinių savybių grafeno dangų paruošimas, naudojant lazerinį apdirbimą (LAGO)“, projekto Nr. ATE-06/2010.

### Mokslinės stažuotės ir kursai užsienyje:

*2015 01 05 – 2015 06 30* Stažuotė, Adomo Mickevičiaus universitetas Poznanėje, Lenkija  
*2015 09 27 – 2015 09 30* Tarptautinė mokykla, Upsalos universitetas, Upsala, Švedija  
*2016 09 08 – 2016 09 14* Tarptautinė mokykla, Porto universitetas, Portas, Portugalija.