



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Elektroforezinis grafeno oksido-sidabro nanokompozito nusodinimas ir taikymas

Baigiamasis magistro projektas

Dominykas Kuncė

Projekto autorius

Doc. Dr. Egidijus Griškoniš

Vadovas

Kaunas, 2019



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Elektroforezinis grafeno oksido-sidabro nanokompozito nusodinimas ir taikymas

Baigiamasis magistro projektas

Taikomoji chemija (6211CX014)

Dominykas Kuncė

Projekto autorius

Doc. Dr. Egidijus Griškonis

Vadovas

Dr. Nerita Žmuidzinavičienė

Recenzentė

Kaunas, 2019



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Dominykas Kuncė

Elektroforezinis grafeno oksido-sidabro nanokompozito nusodinimas ir taikymas

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad mano, Dominyko Kuncės, baigiamasis projektas tema „Elektroforezinis grafeno oksido-sidabro nanokompozito nusodinimas ir taikymas“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

(parašas)

Kuncė Dominykas. Elektroforezinis grafeno oksido-sidabro nanokompozito nusodinimas ir taikymas. Magistro baigiamasis projektas / vadovas / doc. dr. Egidijus Griškoniš; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): fiziniai mokslai, chemija.

Reikšminiai žodžiai: elektroforezinis nusodinimas, grafeno oksidas, sidabro nanodalelės, nanokompozitas, vandenilio peroksido nustatymas.

Kaunas, 2019. 53 p.

Santrauka

Pastaruoju metu elektroforezinio nusodinimo (EFN) metodas tapo plačiai naudojamas kuriant kompozitines dangas. Būtent šis universalus, greitas ir nebrangus metodas išvien su grafeno lakštais susintetinant grafeno darinių kompozitus, pritaikomus aplinkosaugoje, taip pat kuriant katalizatorius, elektrocheminius jutiklius bei elektrocheminius energijos kaupiklius pasirodė daug efektyvesnis nei kiti dangų nusodinimo metodai. Elektroforezinis grafeno oksido (GO) lakštų nusodinimas ant metalo paviršiaus yra patrauklus dangų gavimo metodas. Neigiamą krūvį turintys GO lakštai įprastai sąlygoja tik anodinį EFN procesą. Tada, dėl deguonies dujų susidarymo ir substrato (metalų) elektrocheminės oksidacijos tampa nelengva nusodinti aukštos kokybės dangas. Tačiau, šis trūkumas išsprendžiamas teigiamai įkrovus GO lakštų atomiškai lygų ir didelį paviršių, t. y. ant jo adsorbuojant metalo jonus. Žinoma, sidabro (Ag) nanodalelės, pasižyminčios puikiu elektriniu laidumu ir dideliu paviršiaus plotu, buvo pasiūlytos kaip idealus elektrokatalizatorius. Taigi, šiame darbe, panaudojus Ag^+ jonus buvo norima suteikti teigiamą krūvį GO lakštams ir atlikti GO-Ag nanokompozito katodinį EFN ant Cu elektrodo paviršiaus (GO-Ag/Cu). Vėliau buvo siekiama jį charakterizuoti ir atlikti vandenilio peroksido (H_2O_2) elektrocheminės redukcijos tyrimus.

GO-Ag nanokompozito dangos buvo charakterizuotos taikant ultravioletinės-regimosios spinduliuotės difuzinio atspindžio (UV-RS) ir Furje transformacijos infraraudonųjų spindulių (FTIR) spektroskopiją, skenuojančią elektroninę mikroskopiją (SEM) bei rentgeno spindulių difrakcinę (RSD) analizę. GO-Ag/Cu elektrodo elektrocheminės savybės buvo ištirtos, taikant ciklinę voltamperometriją ir chronoamperometriją 0,1 M fosfatiniame buferiniame ($pH = 7$) tirpale.

Apibendrinant, buvo nustatyta, kad elektroforeziškai nusodintai GO-Ag/Cu nanokompozito dangai būdingas stiprus GO nanolakštų ir Ag nanodalelių sinergetinis efektas. Dėl to žymiai padidėja GO-Ag nanokompozito dangos savitasis paviršius bei elektrokatalizinis aktyvumas vykdant elektrocheminę H_2O_2 redukciją. Pastebėta, kad GO-Ag/Cu elektrodas pasižymėjo greitu linijiniu amperometriniu ($R^2 = 0,991$) atsaku (< 3 s), kai H_2O_2 koncentracija neutraliame tirpale kito nuo 44 μM iki 468 μM . Mažiausia aptinkama H_2O_2 koncentracijos riba buvo lygi 30,9 μM , kai $S/N = 3$. Dėl to, GO-Ag/Cu elektrodas gali būti panaudotas elektrocheminių jutiklių su aukštu atrankumu, jautrumu ir greitu amperometriniu atsaku gamybai.

Kuncė Dominykas. Electrophoretic Deposition and Application of Graphene Oxide-Silver Nanocomposite. Master's Final Degree Project / supervisor doc. dr. Egidijus Griškonis; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): physical sciences, chemistry

Keywords: electrophoretic deposition, graphene oxide, silver nanoparticles, nanocomposite, hydrogen peroxide detection.

Kaunas, 2019. 53 pages.

Summary

In recent years, electrophoretic deposition (EPD) method has been widely employed to produce composite coatings. Especially, this versatile, fast and low-cost technique has been shown to be more effective than other deposition techniques for manipulating graphene layers in liquid suspensions with the aim to produce graphene-based composite materials for catalytic, sensing, energy storage and environmental applications. EPD of graphene oxide (GO) sheets on metals is an attractive coating method. The negatively-charged GO only allows the anodic EPD process, which makes it difficult to achieve high-quality coating layers due to oxygen gas bubbling and electrochemical oxidation of metal substrates. However, GO sheets with nanometric thickness and size in the range of a few micrometers have an atomically flat and big surface which could be charged positively by adsorption of metal ions on it. Silver nanoparticles (Ag NPs) have been proposed as great electrocatalyst, owing to their excellent conductivity and large specific surface area. Thus, the aim of this work was to impose the positive charge to GO sheets by using Ag^+ ions and successfully perform the cathodic EPD of GO-Ag nanocomposite on Cu electrode surface (GO-Ag/Cu). Afterwards, comprehensively characterize it and carry out the studies of hydrogen peroxide (H_2O_2) electrochemical reduction.

The nature of GO-Ag/Cu nanocomposite coatings was confirmed by using ultraviolet-visible diffuse reflectance (UV-vis) and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) analysis. The electrochemical behavior of GO-Ag/Cu electrode was investigated by cyclic voltammetry and chronoamperometry in 0.1 M phosphatic buffer (pH 7.0) solution.

In summary, it was found that electrophoretically deposited GO-Ag/Cu composite coating has been characterized with a strong GO nanosheets and Ag NPs synergetic effect. Therefore, the specific surface area and electrocatalytic activity of the resulting GO-Ag/Cu composite coating were effectively enhanced towards the electrochemical reduction of H_2O_2 . Was noticed, that GO-Ag/Cu electrode had a fast linear amperometric ($R^2 = 0.991$) response (< 3 s), when concentration of H_2O_2 in neutral solution changed from 44 μM to 468 μM . The limit of detection was estimated 30,9 μM , when $S/N = 3$. Hence, GO-Ag/Cu nanocomposite electrode can be utilized to fabricate electrochemical sensors with high selectivity, sensitivity and fast amperometry response time.

Turinys

Lentelių sąrašas	7
Paveikslų sąrašas	8
Santrumpų sąrašas	9
Įvadas.....	10
1. Literatūros apžvalga	11
1.1. Grafeno darinių morfologija, savybės ir sintezė.....	11
1.2. Elektroforezinio nusodinimo metodo principai.....	12
1.3. Grafeno darinių elektrocheminis panaudojimas.....	15
1.4. Grafeno darinių ir kitų dalelių kompozitai.....	18
1.5. Grafeno darinių kompozitų elektrocheminis panaudojimas.....	19
2. Naudotos medžiagos ir tyrimų metodai.....	24
2.1. Medžiagos ir tirpikliai	24
2.2. Aparatūra ir programinė įranga	24
2.3. Bendra Cu elektrodų paviršiaus paruošimo procedūra.....	25
2.4. GO anodinis elektroforezinis nusodinimas ant Cu elektrodo.....	25
2.5. GO-Ag nanokompozito katodinis elektroforezinis nusodinimas ant Cu elektrodo.....	26
3. Rezultatai ir jų aptarimas.....	29
3.1. Elektroforeziškai nusodintų GO/Cu ir GO-Ag/Cu nanokompozito dangų kokybinė analizė ..	29
3.1.1. Elektroforeziškai nusodintų GO/Cu dangų morfologija, struktūra ir optinės savybės.....	30
3.1.2. Elektroforeziškai nusodintų GO-Ag/Cu dangų morfologija, struktūra ir optinės savybės ...	35
3.2. GO/Cu ir GO-Ag/Cu dangų elektrocheminiai tyrimai	41
3.2.1. GO/Cu ir GO-Ag/Cu dangų elektrokatalizinis aktyvumas.....	41
3.2.2. Elektrocheminis H ₂ O ₂ nustatymas	43
Išvados	46
Literatūros sąrašas	47
Padėka	52
Tyrimų rezultatų pristatymas konferencijoje.....	53

Lentelių sąrašas

1 lentelė. Pagrindiniai EFN metodo parametrai bei įprastos sąlygos taikomos grafeno dariniams ir jų kompozitams.....	13
2 lentelė. EFN metodo taikymo grafeno dariniams pagrindiniai privalumai ir trūkumai.....	15
3 lentelė. Grafeno darinių dangos gautos EFN metodu per pastaruosius 7 metus.....	17
4 lentelė. Grafeno darinių-metalų kompozitų gautų EFN metodu apžvalga.....	19
5 lentelė. Elektroforeziškai nusodintų GO/Cu dangų SEM nuotraukų vaizdas.....	34
6 lentelė. Elektroforeziškai nusodintų GO/Cu dangų paviršiaus elementinė sudėtis.....	35
7 lentelė. Elektroforeziškai nusodintų GO-Ag/Cu kompozito dangų SEM nuotraukos.....	38
8 lentelė. Elektroforeziškai nusodintų GO-Ag/Cu kompozito dangų paviršiaus elementinė sudėtis.....	40
9 lentelė. Įvairių elektrocheminių H ₂ O ₂ jutiklių, juose panaudojant Ag nanodalelėmis modifikuotus elektrodus, pagrindinių charakteristikų palyginimas.....	45

Paveikslų sąrašas

1 pav. Vienasluoksniu grafeno (kairėje) ir GO (dešinėje) supaprastinta struktūra.....	11
2 pav. Katodinio EFN (a) ir anodinio EFN (b) procesų principinės schemos	13
3 pav. a) principinė anodinio EFN proceso veikimo schema kartu su rGO padengimu ant elektrodo	16
4 pav. GO-Ag nanodalelių kompozito SEM nuotraukos vaizdas	19
5 pav. GO impregnuotas Pd nanodalelėmis, palengvinantis Suzuki-Miyaura reakcijose arilhalogenidų susijungimą su boro rūgštimis	22
6 pav. GO katalizuojamos alkoholių, alkenų oksidacijos ir alkinų hidratacijos reakcijos.....	23
7 pav. GO elektroforezinio nusodinimo ant Cu elektrodo paviršiaus principinė schema.....	26
8 pav. GO-Ag/Cu nanokompozito sintezės principinė schema	27
9 pav. Elektrocheminių savybių tyrimui naudotos įrangos principinė schema.....	28
10 pav. GO ir GO-Ag nanokompozito elektroforezinio nusodinimo ant Cu elektrodo linijinės voltamperometrijos kreivės	29
11 pav. GO ir GO-Ag nanokompozito elektroforezinio nusodinimo ant Cu elektrodo amperometrinės kreivės.....	30
12 pav. Vandeninio $c(GO) = 5$ mM tirpalo išvaizda.....	30
13 pav. Elektroforeziškai iš vandeninio GO tirpalo ($c(GO) = 5$ mM, $U = 10$ V) nusodintų dangų ant Cu elektrodo išvaizda esant skirtingai nusodinimo trukmei.....	31
14 pav. Elektroforeziškai ($c(GO) = 5$ mM, $U = 10$ V) nusodintų GO dangų ant Cu elektrodo FTIR spektrai	31
15 pav. Elektroforeziškai ($c(GO) = 5$ mM, $U = 10$ V) nusodintų GO/Cu dangų ir Cu pagrindo UV-RS difuzinio atspindžio spektrai.....	32
16 pav. Cu elektrodo paviršiaus SEM nuotraukos vaizdas prie a) 100 kartų didinimo, b) 2000 kartų didinimo.....	33
17 pav. Elektroforeziškai nusodinto GO ant Cu elektrodo paviršiaus elementinė sudėtis	35
18 pav. Elektroforeziškai ($U = 2$ V, $t = 1$ min.) nusodintų GO-Ag/Cu dangų išvaizda, kai $c(GO) = c(Ag^+)$: a) 1,25 mM, b) 2,5 mM, c) 5,0 mM.....	36
19 pav. Elektroforeziškai nusodintų GO-Ag/Cu nanokompozito ir GO/Cu dangų FTIR spektrai... 36	36
20 pav. Elektroforeziškai ($U = 2$ V, $t = 1$ min.,) nusodintų GO-Ag/Cu nanokompozito dangų UV-RS spektrai	37
21 pav. Elektroforeziškai nusodintų dangų rentgeno spindulių difraktogramos: a) GO-Ag/Cu, b) GO/Cu ir c) Cu pagrindo	38
22 pav. Elektroforeziškai ($c(GO) = c(Ag^+) = 5,0$ mM, $U = 2$ V, $t = 1$ min.) nusodintos GO-Ag/Cu kompozito dangos paviršiaus elementinė sudėtis.....	40
23 pav. Elektroforeziškai ($c(GO) = c(Ag^+) = 5,0$ mM, $U = 2$ V, $t = 1$ min.) nusodintos GO-Ag/Cu kompozito dangos atomų pasiskirstymo žemėlapis.....	41
24 pav. Ciklinės voltamperogramos, užrašytos 0,1 M FBT su 10 mM H_2O_2 koncentracijos priedu, naudojant skirtingus darbinius elektrodus: a) GO-Ag/Cu; b) GO/Cu ir c) polikristalinis Ag.....	42
25 pav. GO-Ag/Cu elektrodo ciklinės voltamperogramos.....	43
26 pav. Chronoamperometrinės darbinių elektrodų: a) GO-Ag/Cu ir b) GO/Cu kreivės.....	44
27 pav. GO-Ag/Cu nanokompozito elektrodo chronoamperometrinė kreivė.....	45

Santrumpų sąrašas

Santrumpos:

ANV – anglies nanovamzdeliai;

CV – ciklinė voltamperometrija;

DE – darbinis elektrodas;

DRR – deguonies redukcijos reakcija;

DMF – dimetilformamidas;

EDS – energijos dispersijos spektroskopija;

EFN – elektroforezinis nusodinimas;

FBT – fosfatinis buferinis tirpalas;

FTIR – Furje transformacijos infraraudonoji spinduliuotė;

GO – grafeno oksidas;

GO-Ag – grafeno oksido ir sidabro nanokompozitas;

GO-Ag⁺ – grafeno oksido ir sidabro koloidas;

ITO – indžio-alavo oksidas;

IPA – izopropilo alkoholis (izopropanolis);

LE – lyginamasis elektrodas;

PE – pagalbinis elektrodas;

rGO – redukuotas grafeno oksidas;

RSD – rentgeno spindulių difrakcija;

SAE – stikliškosios anglies elektrodas;

SEM – skenuojanti elektroninė mikroskopija;

S/N – signalo ir triukšmo santykis.

UV-RS – ultravioletinė-regimoji spinduliuotė;

2-D – dvidimensinis;

Įvadas

Praėjusio dešimtmečio moksliniai tyrimai apie grafeną, vieną intensyviausiai tiriamų medžiagų pasaulyje, ir kitas dvidimenses (2-D) sp^2 -hibridizuotas anglies nanomedžiagas nepaprastai paveikė moderniosios chemijos, fizikos, inžinerijos ir medžiagotyros sritis. Didžiulį grafeno ir jo darinių susidomėjimą lėmė išskirtinės elektrinės, šiluminės, optinės, elektrocheminės bei mechaninės savybės. Unikaliuos grafeno ir grafeno oksido (GO) savybės, jų taikymo požiūriu, suteikė pranašumą prieš kitas anglies alotropines nanomedžiagas, tokias kaip 1-mačius nanovamzdelius ar 0-mačius fulerenus [1–3]. Pastaruoju metu itin padaugėjo mokslinių straipsnių apie grafeno darinių naudojimo kartu su elektroforeziniu nusodinimo (EFN) procesu tyrimus ir jų tolimesnį vystymąsi. Būtent šis universalus, greitas ir nebrangus metodas išvien su grafeno dariniais, atvėrė naujas technologines galimybes sintetinant elektrodų medžiagas su pažangiomis savybėmis. Metodas dažniausiai pritaikomas elektronikoje kuriant elektrocheminius energijos kaupiklius, elektrocheminius jutiklius, katalizatorius ir korozijai atsparias dangas [4–6]. EFN proceso metu grafeno dariniai gali būti naudojami vieni arba su kitomis medžiagų dalelėmis, gaunant įvairias kompozitines dangas [7]. Palyginti su tipiniais grafeno darinių-metalo kompozitų sintezės metodais, tokiais kaip cheminis / elektrocheminis nusodinimas, cheminis nusodinimas iš garų fazės, šiluminė, cheminė redukcija ir kt., EFN metodas yra gerokai efektyvesnis ir ekonomiškesnis [8]. Taigi, elektroforezinis GO nusodinimas ant substrato (metalo) paviršiaus yra patrauklus dangų gavimo metodas, nors dėl neigiamai įkrautų GO lakštų įprastai vyksta tik anodinis EFN procesas. Dėl deguonies dujų susidarymo ir substrato elektrocheminės oksidacijos, yra nelengva nusodinti aukštos kokybės dangas, tačiau, šis trūkumas yra išsprendžiamas teigiamai įkrovus GO lakštų atomiškai lygų ir didelį paviršių, t. y. ant jo adsorbuojant metalo jonus [9]. Žinoma, kad sidabro (Ag) nanodalelės, pasižyminčios puikiu elektriniu laidumu ir dideliu paviršiaus plotu, veikia kaip idealus elektrokatalizatorius [10]. Šiame baigiamajame projekte, panaudojus Ag^+ jonus, buvo norima suteikti teigiamą krūvį GO lakštams ir atlikti GO-Ag nanokompozito katodinį EFN ant Cu elektrodo paviršiaus (GO-Ag/Cu) potencialiam elektrocheminiam pritaikymui.

Darbo tikslas – ištirti elektroforezinio nusodinimo taikymo galimybes gaunant GO-Ag nanokompozito dangas, jas charakterizuoti bei nustatyti jų elektrokatalizinį aktyvumą vykdant elektrocheminę vandenilio peroksido (H_2O_2) redukciją.

Darbo užduotys:

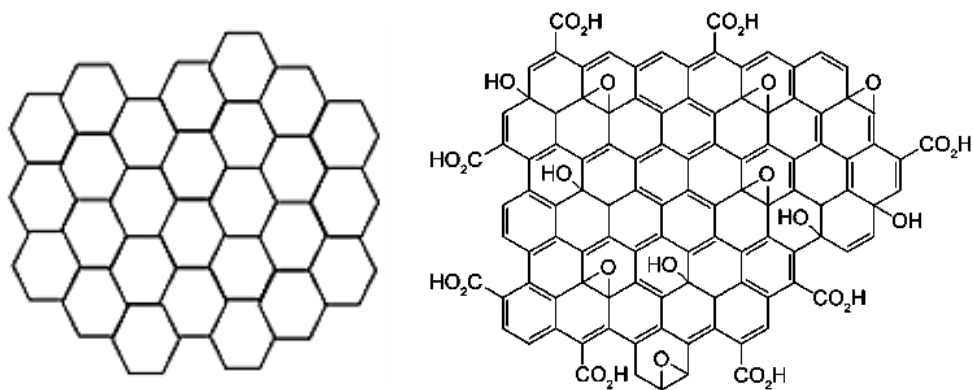
1. ištirti ir palyginti GO ir GO-Ag nanokompozito elektroforezinio nusodinimo ant Cu elektrodo procesus, nustatyti jų optimalias sąlygas;
2. ištirti ir palyginti GO/Cu ir GO-Ag/Cu nanokompozito dangų morfologiją, struktūrą bei optines savybes atitinkamai taikant skenuojančią elektroninę mikroskopiją (SEM), Furje transformacijos infraraudonųjų spindulių (FTIR) spektroskopiją bei rentgeno spindulių difrakcinę (RSD) analizę ir ultravioletinės-regimosios spinduliuotės difuzinio atspindžio spektroskopiją (UV-RS);
3. ištirti ir palyginti GO/Cu ir GO-Ag/Cu nanokompozito dangų elektrokatalizinį aktyvumą elektrochemiškai redukuojant H_2O_2 .

1. Literatūros apžvalga

1.1. Grafeno darinių morfologija, savybės ir sintezė

Grafeno dariniai, įskaitant patį grafeną, GO ir redukuotą grafeno oksidą (rGO) – daugiafunkcinės anglies nanomedžiagos su ypatingomis savybėmis, naudingomis daugybėje mokslo ir technologijų sričių [7]. Šios medžiagos tapo svarbios moksliniuose tyrimuose dėl savo aukšto elektrinio, šiluminio laidumo, optinio skaidrumo, didelio specifinio paviršiaus ploto, gero mechaninio stabilumo ir elektrocheminio aktyvumo [11].

Grafenas – dvimatė anglis, viena iš intensyviausiai tiriamų medžiagų pasaulyje [3]. Ši unikali medžiaga, pasižymi dideliu savituoju paviršiaus plotu ($\sim 2630 \text{ m}^2/\text{g}$), greita elektronų perdavimo kinetika (elektronų judrumumas $\sim 200,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), šiluminiu laidumu ($\sim 5000 \text{ W/m/K}$), elektriniu laidumu, optiniu pralaidumu ($\sim 97,7 \%$) ir dideliu mechaniniu stipriu (Jungo stipris didesnis nei 100 GPa , o Jungo modulis $\sim 1 \text{ TPa}$). Grafeną sudaro vieno atomo storio ($0,34 \text{ nm}$) anglies atomai, išsidėstę korio forma. Kiekvienas anglies atomas surištas 3 σ kovalentiniais ryšiais su šalia esančiais atomais. Grafenas gali būti vieno, dviejų ar daugiau sluoksnių. Vienasluoksnis – vieno anglies atomo storio 2-D kristalinė (būdingos puslaidininkinės savybės) medžiaga, sudaryta iš kondensuotų aromatinių žiedų (žr. 1 paveikslą). Sluoksniuotame grafene esantys lakštai išsidėsto kaip heksagoniniame grafite. Taip pat sluoksniuotam grafenui būdingos laidininko savybės. Grafeno savybes gali susilpninti lakšto išlinkimai, defektai ir sp^3 hibridizuotos sritys [12, 13].



1 pav. Vienasluoksnio grafeno (kairėje) ir GO (dešinėje) supaprastinta struktūra [1, 14]

Remiantis mokslinės bibliografinės duomenų bazės „Scopus“ duomenimis, susidomėjimas GO, palyginti su pačiu grafenu, prasidėjo visai neseniai. 2007 metais buvo paskelbta tik keletas vienetų recenzuotų darbų GO tematika, o 2013 metais jų kiekis išaugo iki keleto tūkstančių ir nuolat eksponentiškai didėjo iki pat šių dienų [2].

GO yra 2-D oksiduota grafeno forma, pasižyminti dideliu deguonies kiekiu ir paviršiaus plotu (paprastai C/O atominis santykis artimas dviem) [15]. GO sudaro aromatiniai regionai (sp^2 anglies atomai) ir oksigenuoti alifatiniai regionai (sp^3 anglies atomai), turintys epoksi-, hidroksi-, karbonil- ir karboksi- funkcines grupes, kurios išsidėsčiusios pagrindinėje plokštumoje ir kraštuose (žr. 1 paveikslą). Dėl to, GO yra stipriai hidrofilinis junginys, galintis lengvai tirpti vandeninėje terpėje, priešingai nei grafenas [2]. Higroskopiškumas ir disperguojamumas taip pat svarbios GO savybės [14].

Vienasluoksnį ar kelių sluoksnių GO galima susintetinti iš grafito oksido [16, 17]. Britų chemikas B. C. Baronet'as II pirmą kartą grafito oksidą susintetino 1859 metais, oksiduodamas birų grafito oksidą su kalio chloridu ir azoto rūgštimi. Tačiau GO cheminė ir struktūrinė prigimtis buvo iširta tik po daugiau nei šimtmečio mokslinių diskusijų, kada Lerf'as ir Klinowsky'is atliko kruopščią kietafazę C₁₃ branduolių magnetinio rezonanso spektrinę analizę. GO sintezei yra plačiai taikomas Hummers'o metodas ir įvairios jo modifikacijos. Dažniausiai sintezės metu grafitas yra veikiamas kalio permanganato, fosforo ir sieros rūgščių mišiniu [2]. Grafito oksidą redukuojant cheminiu, elektrocheminiu, fotocheminiu, šiluminiu, fotošiluminiu, mikrobangų ar mikrobiniu / bakteriniu metodais galima gauti rGO, kuriam būdingas mažesnis deguonies kiekis [16]. Svarbu atsižvelgti į tai, jog skirtingi redukavimo agentai lemia skirtingą C/O santykį. GO redukavimo medžiagos ir taikomi metodai visada privalo būti aiškiai nurodyti [18]. Chemiškai redukuotas GO yra naudojamas gaminant lauko tranzistorius, vienamolekulinius dujų detektorius, ultrakondensatorius, saulės elementus, skystųjų kristalų ir kitus prietaisus [11].

Apskritai, GO yra ganėtinai nebrangiai ir lengvai gaunamas dideliais kiekiais, taip pat pasižymi plačiomis galimybėmis išgaunant grafeną [14]. Svarbu, jog šiomis dienomis nemaža dalis mokslininkų skiria dėmesį ne tik GO redukavimui iki grafeno, bet ir jo panaudojimui kaip elektrocheminių elektrodų sudėtinę dalį. Brownson'as *et al.* 2017 metais pagrindė šį faktą vienu naujaisiu straipsniu GO elektrochemijos tematika. Autoriai jame aprašė tikrąją grafito oksido elektrocheminę naudą ir didžiulį potencialą, kurią galima panaudoti įvairiuose elektrocheminiuose įrenginiuose [18, 19]. Tad, GO yra viena iš pagrindinių anglinių medžiagų, naudojamų elektroforetiniam nusodinimui ant elektrodų paviršiaus [7, 11].

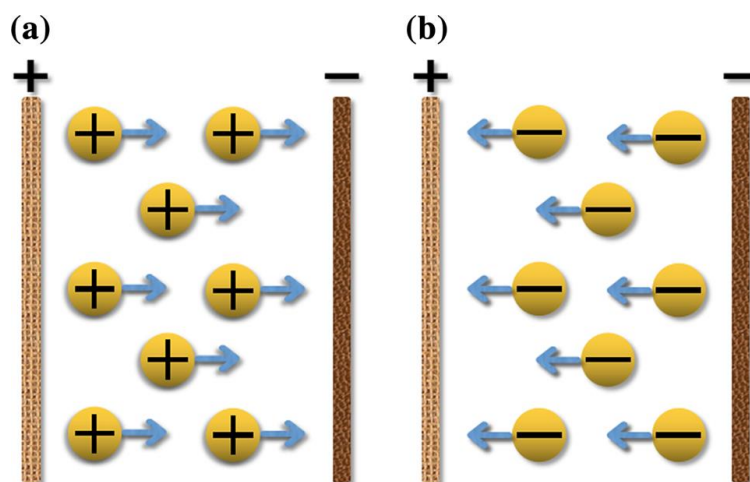
1.2. Elektroforezinio nusodinimo metodo principai

Pagrindinis EFN metodo tikslas paprastai yra mechaniškai stiprių nanokompozitinių dangų bei nanostruktūruotų plėvelių gavimas ir taikymas elektronikos, elektrochemijos, katalizės, biomedicinos, optikos ir kitose srityse. Jis veikia įvairiame dalelių dydžių spektre, nuo mikro- iki nanometrinių dalelių. EFN yra galingas, universalus, greitas, nereikalaujantis sudėtingos ir brangios įrangos dviejų žingsnių procesas [7]:

- 1) proceso metu aukštos įtampos šaltinis sukuria elektrinį lauką, dėl kurio suspensijoje esančios ir tam tikrą krūvį turinčios dalelės juda priešingo joms krūvio elektrodo link;
- 2) dalelės nusėda ant elektrodo paviršiaus ir suformuoja plonas dangas ar plėveles.

2 paveiksle yra pavaizduota dviejų EFN procesų principinė schema. Katodinį EFN atitinka procesas, kuriame teigiamai įkrautos dalelės yra nusodinamos ant neigiamo elektrodo (katodo). Neigiamai įkrautų dalelių nusodinimas ant teigiamo elektrodo (anodo) yra vadinamas anodiniu EFN. Manipuliuojant daleliu krūviu gali vykti vienas ar kitas EFN metodas [20].

Elektrinis laukas gali būti gaunamas veikiant tiesioginiam (nuolatiniam) arba moduliuotam elektros srovės režimui. Pastarasis gali būti kintamos srovės arba impulsinės-nuolatinės srovės. Šiame procese dangų nusodinimo kokybė ir kiekybė gali būti apytiksliai kontroliuojama EFN parametru, kurie yra suskirstyti į dvi, su elektrinio lauko ir suspensijos charakteristikomis susijusias grupes (žr. 1 lentelė) [7].



2 pav. Katodinio EFN (a) ir anodinio EFN (b) procesų principinės schemas [20]

EFN metodu galima gauti nuo vienosluoksniu grafeno lakšto iki daugiasluoksniu kelių šimtų mikrometrų storio grafeno darinių dangas. Jų našumas ar storis gali būti lengvai kontroliuojami keičiant proceso parametrus, nes šis turi tiesioginį ryšį su EFN metu taikoma įtampa, elektros srove, nusodinimo trukme, dalelių koncentracija, pH suspensijoje ir nusodinamų dalelių elektroforeziniu judrumu [7].

1 lentelė. Pagrindiniai EFN metodo parametrai bei įprastos sąlygos taikomos grafeno dariniams ir jų kompozitams [7]

Įtampa	1–300 V	Dalelių tipas	Grafenas, GO, rGO, kompozitų dalelės ir kt.
Nusodinimo trukmė	Nuo kelių sekundžių iki kelių valandų	Dalelių koncentracija tirpale	0,01–5 g/l
Elektrodai	Nerūdijančio plieno, indžio-alavo oksido (ITO), grafito, Ti, Cu, Au, Pt, Ni, Si ir kt.	Elektrolitai	Vanduo, etanolis, izopropanolis, acetonas, acetonitrilas, dimetilformamidas.
Tarp-elektrodinis atstumas	Nuo kelių milimetrų iki kelių centimetrų	Krūvi turintys agentai	Metalų druskos, polielektrolitai ir joniniai dažai.
Elektrodų plotas	Nuo dešimties mm ² iki dešimties cm ²	Zeta potencialas	Nuo -50 mV iki +50 mV

Nemažai mokslininkų savo eksperimentiniais tyrimais įrodė, kad elektroforeziškai nusodinti grafeno darinių lakštai gali būti lygiagrečiai prigludę prie elektrodo ir sudaryti plokščią paviršiaus morfologiją. Tačiau, taip pat egzistuoja mokslinių šaltinių, kuriuose aprašomas vertikalus ar atsitiktinės orientacijos grafeno darinių lakštų išsidėstymas ant elektrodo, nulemiantis jo šiurkštų paviršių. Tad, grafeno darinių (pvz., GO) dangos po EFN proceso pasižymi šiurkštumu ir taip stipriai padidina savo paviršiaus plotą. Grafeno darinių dangų paviršiaus plotas taip pat gali būti padidintas prijungiant įvairias metalų nanodaleles, anglies nanovamzdelius (ANV) ar kitas medžiagas EFN metu [7].

Pagrindiniai grafeno darinių mikrostruktūrą sąlygojantys veiksniai EFN metu

Įtampos poveikis: įprastai didinant įtampą, didėja dangos paviršiaus. Kita vertus, naudojant per mažą įtampą galima negauti aukštos kokybės dangų.

Nusodinimo trukmės poveikis: ilga nusodinimo trukmė gali nulemti didesnę grafeno darinių dangos paviršiaus storį, šiurkštumą, poringumą ar nepakankamą sukibimą prie substrato. Šie požymiai gali pasireikšti dėl dalelių aglomeracijos įvykstančios suspensijoje.

Dalelių koncentracijos poveikis: didėjant dalelių koncentracijai suspensijoje, didėja ir grafeno darinių dangų paviršiaus šiurkštumas. Labai koncentruotiems grafeno darinių tirpalams būdingas mažas stabilumas ir prastas lakštų pasiskirstymas, lemiantis didesnę dangų paviršiaus šiurkštumą.

Suspensijos pH poveikis: suspensijos pH gali keisti grafeno darinių lakštų dispersijos būseną, šalutines reakcijas ir prieš tai jau minėtus nusodinimą sąlygojančius veiksnius.

Kitų nanodalelių įterpimo poveikis: norint gauti porėtas grafeno darinių dangų struktūras ir išvengti tarp sluoksnių sukibimų yra naudojamos nanodalelės. Šios veikia kaip tarp sluoksniiniai užpildai, tačiau jų įterpimas taip pat padidina dangų paviršiaus šiurkštumą. Verta paminėti, kad dalelių įterpimas gali paveikti ir nusodinimo greitį. Pavyzdžiui, Bae'is *et al.* nustatė, kad GO ir Sn nanodalelių tarpusavio sąveika sumažino elektroforezinį judrumą ir nusodinimo išeią.

Kitų veiksnių įtaka: EFN elektros srovės režimas ir elektrodų tipas taip pat labai svarbūs veiksniai. EFN proceso metu veikiant nuolatinės srovės režimui dangos paviršius yra gerokai lygesnis nei veikiant nuolatinės įtampos režimui. Darbinių elektrodų tipas kontroliuoja elektrinį laidumą, mikrostruktūrą ir paviršiaus šiurkštumą. Visa tai, turi įtakos bendram nusodinimo procesui [7].

EFN kinetika

EFN kinetika daugiausiai priklauso nuo elektrinio lauko jėgos, suspensijos stabilumo bei koncentracijos, dalelių elektroforezinio judrumo ir parinktos nusodinimo trukmės [7].

Kietųjų dalelių medžiagų EFN kinetika nusakoma Hamaker'io dėsnio, paprastai pagrįstu masės tvermės principu, kuris išreiškiamas lygtimi [6]:

$$dm/dt = f\mu ESC \tag{1}$$

čia m – nusodinimo masė (g);

t – nusodinimo trukmė (s);

f – veiksnys, atsižvelgiantis, kad tik tam tikra dalelių dalis yra nusodinama ant elektrodo elektroforezės metu $f \leq 1$;

μ – elektroforezinis judrumas ($m^2/V \cdot s$);

E – elektros lauko stiprumas;

S – elektrodo paviršiaus plotas (m^2);

C – koloidinės suspensijos koncentracija (g/m^3).

Hamaker'io dėsnis išreiškia būdą nusakyti nusodinimo išeią, atsižvelgiant į elektrinio lauko stiprumą. Tačiau, yra svarbu atsižvelgti į EFN sąlygas, tokias kaip taikoma įtampa, tarp-elektrodinis atstumas, suspensijos atsparumas, nusodinimo storis ir kt [4].

Nepaisant nusodinimo išeiagos, Hamaker'io lygtis taip pat gali išreikšti masės santykį, kai vyksta ir grafeno darinių kompozitų nusodinimas, t. y. kitos krūvį turinčios dalelės kartu su grafenu yra nusodinamos ant elektrodo paviršiaus. Elektroforezinis judrumas μ išreiškiamas kaip laisvos erdvės skvarba (ϵ_0), suspensija (ϵ_r), koloidinių dalelių zeta potencialas (ζ) ir suspensijos klampa (η) [6]:

$$\mu = \varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta / \eta \quad (2)$$

Tuomet nusodinimo masė yra apskaičiuojama taip [6]:

$$m = f C \varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta S E t / \eta \quad (3)$$

Darant prielaidą, kad grafeno dariniai turi vienodą f , tai masės santykis naudojant minėtų darinių koncentracijas ir zeta potencialus gali būti apskaičiuojamas [21]:

$$m_{(x)} / m_{(y)} = C_{(x)} \zeta_{(x)} / C_{(y)} \zeta_{(y)}$$

kai x ir y žymi skirtingas medžiagas.

2 lentelėje pateikiami EFN metodo taikymo grafeno dariniams pagrindiniai privalumai ir trūkumai:

2 lentelė. EFN metodo taikymo grafeno dariniams pagrindiniai privalumai ir trūkumai [7]

Privalumai		Trūkumai
Nebrangus, greitas metodas, nesudėtinga įranga	Nusodinimas kambario temperatūroje	Reikalinga stabili suspensija su pakankamu dalelių paviršiaus krūviu
Kontroliuojamas nusodinimo greitis ir storis	Nuspėjama nusodinimo kinetika	Reikalingas elektrai laidus substratas
Būdingas nusodinimo tolygumas, tankus išsidėstymas	Galimybė gauti porėtas grafeno darinių dangas. ir kt.	Galimybė įvykti šalutinėms elektrocheminėms reakcijoms

Kokybiškam EFN procesui atlikti, yra labai svarbi stabili suspensija. Šio proceso metu būtent hidrofilinė GO prigimtis vandeniniuose tirpaluose daro jo lakštų pasiskirstymą labiau tolygų ir stabilų [22]. Vanduo – viena dažniausiai naudojamų terpių elektroforezinio GO nusodinimo proceso metu, tačiau įvairūs organiniai tirpikliai, tokie kaip alkoholiai ir ketonai taip pat yra tam tinkami bei neretai sulaukia didžiulio mokslininkų susidomėjimo. Vandeninės terpės naudojimas turi ne tik ekonomiškų privalumų, bet ir padeda išvengti aplinkosauginių problemų. Didžiausias vandens trūkumas – galima jo elektrolizė vykstant EFN procesui, kuris žymiai sumažintų plonos dangos kokybę [23, 24].

Galimos šalutinės reakcijos EFN proceso metu [7]:

- grafeno oksido redukcija (de-oksigenacija) esant aukštai įtampai;
- protoninio tirpiklio skilimas (elektrolizė - deguonies dujų susidarymas);
- organinių tirpiklių skilimas;
- priedų elektrocheminės reakcijos.

1.3. Grafeno darinių elektrocheminis panaudojimas

Analitinėje elektrochemijoje neretai taikomos anglinės medžiagos (deimantas ir grafitas), kurioms būdingas struktūrinis polimorfizmas (kai kurių cheminių junginių gebėjimas skirtingomis termodinaminėmis sąlygomis kristalizuotis daugiau negu viena kristaline forma su skirtinga kristalografine simetrija išlaikant nepakitusią cheminę sudėtį) ir cheminis stabilumas. Jos yra pranokusios tradicinius (tauriųjų metalų) elektrodus, o jas vėliau pakeitė mikrostruktūrinės anglinės medžiagos, pavyzdžiui, ANV, kurie buvo naudojami naujo dizaino elektrocheminių jutiklių ir kitų elektrocheminių prietaisų kūrime. Pradėtas tirti grafitas ir jo dariniai tapo tarsi perspektyvios ateities medžiagos, pasižyminčiomis dar pažangesnėmis savybėmis nei pastarieji ANV [9].

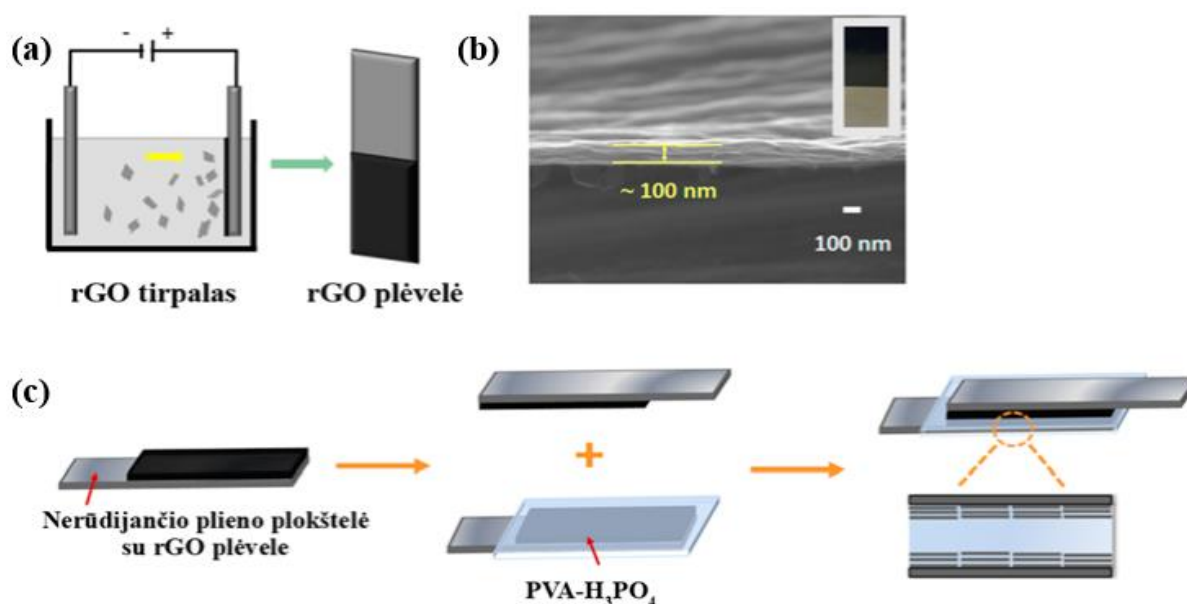
Grafeno dariniams būdingos išskirtinės elektrinės, šiluminės, optinės, mechaninės ir elektrocheminės savybės, todėl susidomėjimas šiomis medžiagomis ir jų elektrocheminis pritaikymas pastaraisiais metais sparčiai augo. Populiariausias grafeno lakštų ir kitų grafitinių medžiagų panaudojimas yra elektrocheminių energijos kaupimo sistemų kūrimas [1, 7, 18].

Grafeno darinių panaudojimas energijos saugojimo prietaisuose

Visuotinis energijos vartojimas šiomis dienomis sparčiai didėja. To priežastis – nuolat augantis energijos poreikis išsivysčiusiose ir dar sparčiai besivystančiose šalyse. Tiesioginis susidūrimas su didėjančia energijos paklausa sąlygoja efektyvesnių, pigesnių ir aplinkai palankesnių energijos sistemų kūrimą. Stengiamasi išvengti gamtinių šaltinių eikvojimo ir ilgalaikės žalos aplinkai. Tam tikslui įvairiose pasaulio vietovėse yra vykdomi didelio masto tyrimai norint išvystyti pažangius elektrocheminius energijos saugojimo prietaisus, tokius kaip kuro elementus, superkondensatorius, baterijas ir kt. [25].

Daugiausiai prie šių elektrocheminių energijos kaupiklių kūrimo prisidėjo EFN metodo ir grafeno darinių kombinacija, atskleidusi naujas technologijų galimybes sintetinant perspektyvias elektrodų medžiagas (dangas ar plėveles). Vienas to pavyzdžių yra GO elektroforezinis nusodinimas ant itin laidaus grafito veltinio elektrodo [4, 5].

Taip pat galima paminėti, kad grafeno dariniai tapo itin patrauklūs kuriant superkondensatorių elektrodus [4]. Vienas iš pavyzdžių (žr. 3 paveikslą) yra J. D. Nam'o *et al.* mokslinis tyrimas kuriant kietafazius superkondensatorius, pasižyminčius ilga gyvavimo trukme, aukšta specifine tūrine talpa (108 F/cm^3), puikia savitąja energija ($7,5 \text{ Wh/cm}^3$) bei savitąja galia ($2,9 \text{ W/cm}^3$) [26]. Savitoji energija ir savitoji galia yra vienos pagrindinių elektrocheminių energijos kaupiklių charakteristikų, lemiančių jų našumą. Savitoji energija išreiškia pajėgumą atlikti darbą, o savitoji galia nusako darbo atlikimo greitį. Lyginant su baterijomis, kondensatoriams ir superkondensatoriams bei kuro elementais yra būdinga didelė savitoji galia, tačiau nedidelė savitoji energija [27].



3 pav. (a) principinė anodinio EFN proceso veikimo schema kartu su rGO padengimu ant elektrodo, (b) SEM nuotrauka: rGO plėvelės sluoksnių morfologija (~100 nm storio) ir (c) principinė rGO kietafazinio superkondensatoriaus kūrimo schema [26]

Kietafaziam superkondensatoriui sukurti buvo naudojamas polivinilchlorido-fosforo rūgšties (PVC-H₃PO₄) elektrolitas-separatorius, jungiantis du nerūdijančio plieno elektrodus, modifikuotus rGO, taikant anodinį EFN metodą [26].

Be to, remiantis sukauptais paskutinių 7 metų moksliniais šaltiniais, elektrodinių dangų ar plėvelių gamyboje EFN metodas yra vienas iš dažniausiai taikomų metodų, naudojamas ne tik superkondensatoriuose, bet ir įvairaus tipo elektrocheminiuose jutikliuose bei antikorozinei metalų apsaugai (žr. 3 lentelę). R. Mendez'as *et al.* išskyrė, kad ne visada galima gauti norimas dangos apsaugines savybes įprastai taikant anodinį EFN grafeno dariniams. Šiuo atveju, eksperimentiniai rezultatai parodė, kad vietoj anodinio EFN metodo taikant katodinį (panaudojant Ca²⁺ jonus), ant anglies plieno elektrodo nusodinta rGO plėvelė iki trijų kartų sumažino korozijos greitį [4, 28].

3 lentelė. Grafeno darinių dangos gautos EFN metodu per pastaruosius 7 metus [4]

Grafeno darinys	Elektrodas (substratas)	Elektrolitas	Įtampa	Trukmė	Panaudojimas	Straipsnio metai
GO	Au	Vandeninis LiClO ₄ tirpalas	-1,2 V	5–60 s	Superkondensatoriai	2012
Grafenas	Nerūdijančio plieno folija	Vandeninis metil-violetinio tirpalas	30 V	2 min.	Superkondensatoriai	2013
GO	Anglies audinys	Vanduo	6 V	10 val.	Kietafaziai superkondensatoriai	2013
Grafeno kvantiniai taškai	Au	Dimetilformamidas (DMF) su Mg(NO ₃) ₂	80 V	30 min.	Mikro-superkondensatoriai	2013
rGO	ITO stiklas	Vandeninis Mg(NO ₃) ₂ tirpalas	70 V	2 min.	Maistinių toksinų aptikimas	2013
GO	Grafito stripelis	Distiliuotas vanduo	30 V	10 min.	Elektrodas elektrocheminiam nustatymui	2014
GO	Ag	N-metilpirolidono (NMP) tirpalas	3 V	-	Dujų aptikimas	2014
GO	Anglies plienas	Vanduo	4 V	10 sek.	Antikorozinė sauga	2014
rGO	TiO ₂ nanovamzdelis	Vanduo	4 V	30 min.	Ličio jonų baterijos	2014
rGO	Nerūdijantis plienas	Dejonizuotas vanduo	3 V	5 min.	Superkondensatoriai	2015
GO	Anglies veltinis	Vanduo	1,5 mA/cm ²	10 min.	Dažų nešvarumų pašalinimas	2015
GO	Nerūdijantis plienas	Dejonizuotas vanduo	4 V	5 min.	Superkondensatoriai	2015
GO	Anglies pluoštai	Izopropilo alkoholis (IPA)	160 V	1 min.	Mechaninio stiprio tobulinimas	2016
GO	Titano folija	Vanduo	10 V	10 sek.	Fotokatalizatoriams	2017
GO	Plienas	Dejonizuotas vanduo	3–4 V	4–10 min.	Korozijai atsparių dangų kūrimas	2017
GO	Anglies plienas	Vandeninis CaCl ₂ tirpalas	2,3 V	90 min.	Antikorozinė danga	2017
GO	Varis	Dejonizuotas vanduo	10 V	1 sek.	Antikorozinė sauga	2017
GO	Varis	Dejonizuotas vanduo	5 V	10 sek.	Antikorozinė danga	2017

1.4. Grafeno darinių ir kitų dalelių kompozitai

Grafeno darinių, tokių kaip grafeno medžiagos, GO ar rGO platus naudojimas taikant EFN metodą paskatino mokslininkus domėtis jo pritaikymu, kuriant grafeno darinių su kitomis medžiagomis kompozitus [4]:

- a) grafeno darinių-metalo nanodalelių kompozitai (metalo, metalo oksido, metalo hidroksido, mineralo);
- b) grafeno darinių-nemetalo nanodalelių kompozitai;
- c) grafeno darinių-polimerinių medžiagų kompozitai.

Grafeno oksidas turi nemažai privalumų sintetinant kompozitus. Jis gali reaguoti su inorganinėmis medžiagomis ir organiniais polimerais dėl savo struktūroje esančio didelio deguonies molekulių kiekio [4]. Taip pat GO kelių mikrometrų storio lakštai sudaro atomiškai lygų paviršių, kuris gali tarnauti kaip idealus kietas substratas nanodalelių imobilizacijai [9].

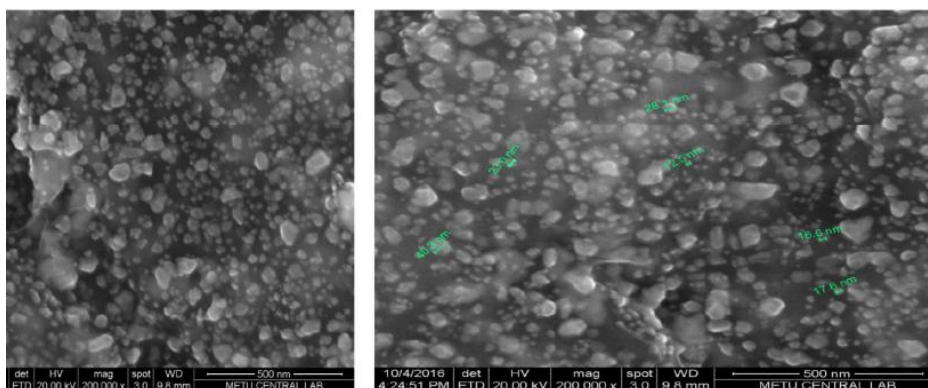
Grafeno darinių-metalo nanodalelių kompozitai

Pastaruoju metu grafeno darinių nanokompozitai, įskaitant metalų ar jų oksidų nanodaleles, tokias kaip Au, Ag, Pt, Pd, ir TiO₂, tapo nauja labai svarbi sritis nanomoksle ir technologijose. Šių nanodalelių sąveika su grafeno dariniais yra vertinama dėl unikalių elektroninių, optinių, mechaninių ir katalizinių savybių. Tarp jų, Ag nanodalelių ir grafeno kompozitas pasirodė, kaip viena perspektyviausių medžiagų optoelektronikos, katalizės bei elektrochemijos srityse. Pasrich'as *et al.* atliko eksperimentinius tyrimus, kuriuose Ag nanodalelės buvo įterptos į GO lakštus vieno žingsnio metodu, panaudojant hidraziną kaip redukuojančią medžiagą. Tačiau, kuriant šiuos kompozitus vis dar susiduriama su tam tikrais iššūkiais. Pavyzdžiui, panaudojant paviršiaus aktyvias ar molekules stabilizuojančias medžiagas, kurios yra įterpiamos ar stipriai absorbuojamos ant metalo nanodalelių paviršiaus, atsiranda kompozitų pakitimai, sutrigdantys jų funkcionalumą [29–31].

GO-Ag kompozito sintezė su redukuojančiais agentais

GO-Ag kompozitai įprastai yra gaunami in situ redukuojant Ag pirmtakus (pvz., AgNO₃) ant GO, panaudojant pavojingas medžiagas, tokias kaip natrio borohidridą, formaldehidą ar hidraziną. F. Merin'as *et al.* atliko eksperimentinius tyrimus su GO ir įrodė, kad vitaminas C (natūralus antioksidantas, svarbus daugybei metabolinių procesų gyvuose organizmuose) yra puiki redukuojančio agento alternatyva, pakeičiant GO-Ag nanodalelių kompozito sintezėje naudojamą toksišką hidraziną. GO-Ag nanodalelių kompozitas yra gaunamas in situ panaudojant ultragarsą kambario temperatūroje ir vitaminą C, kuris veikia kaip netoksiška redukuojanti medžiaga. Taip kompozitas yra gaunamas greitai, nebrangiai, dideliais kiekiais ir aplinkai draugiškai. Šio kompozito sintezės pradžioje GO atlieka svarbų vaidmenį, veikdamas kaip prekursorius. Grafeno oksidą sudaro oksiduoti grafeno lakštai, kurių paviršiuje tolygiai išsidėsčiusios hidroksi-, epoksi-, karbonil-, ir karboksi- funkcinės grupės. Šios grupės suteikia daugybę aktyvių rišančiųjų sričių Ag⁺ jonams ir dėl fizinės adsorbcijos, elektrostatinio ryšimo ar krūvio pernešimo saveikų jiems leidžia sąveikauti su GO lakštais. Tai paaiškina GO-Ag⁺ koloido susiformavimą, veikiant elektrostatinei sąveikai tarp Ag⁺ ir neigiamą krūvį turinčių GO funkcinių grupių. Taip pat tai gali įvykti ir dėl Ag⁺-π* orbitalių sąveikos. Svarbu, kad karboksilinės dalys GO paviršiuje gali stabilizuoti tiesiogiai prie šių grupių prisikabinančius Ag⁺ katijonus. Ši sąveika yra jau pirminis Ag nanodalelių formavimosi žingsnis. Vėliau GO-Ag⁺ koloidas in situ yra palaiptai redukuojamas vitamino C, susidarant Ag

nanodalelėms ant GO paviršiaus [29]. Gautas kompozitas yra džiovinamas 110 °C temperatūroje per naktį vakuuminėje orkaitėje [5] arba apie 1 h iki 60 ± 2 °C temperatūros įkaitintoje elektrinėje džiovinimo spintoje [32].



4 pav. GO-Ag nanodalelių kompozito SEM nuotraukos vaizdas [30]

Eksperimento metu naudojant AgNO_3 tirpalą ant GO lakštų buvo gautos nuo 10 iki 120 nm dydžio skirtingos formos nanodalelės: lazdelės, sferinės, trikampės, pentagoninės ir elipsoidinės formos. Kontroliuojant AgNO_3 koncentraciją ir ultragarso poveikio laiką galima gauti skirtingo dydžio nanodaleles ant GO paviršiaus [29].

Grafeno darinių-nemetalo ir polimerinių medžiagų kompozitai

Grafeno, GO ir rGO kompozitai su siliciu, ANV ar kitomis anglies nanomedžiagomis yra dažniausiai naudojami grafeno darinių-nemetalo nanodalelių kompozitai. Šie įprastai elektroforeziškai nusodinami ant nerūdijančio plieno elektrodų tiek vandeniniuose tiek organiniuose tirpaluose [33].

Atitinkamai grafeno, GO ir rGO kompozitai su polipirolu, hidroksiapatitu, polietileniminu ir chitozanu – daugiausiai sutinkami grafeno darinių-polimerinių medžiagų kompozitai. Šie kompozitai įprastai elektroforeziškai nusodinami ant titano elektrodų vandeniniuose ir organiniuose tirpaluose [6]. Taip pat GO paviršius yra lengvai modifikuojamas su biosuderinamais polimerais, tokiais kaip polietilenglikolis, poli(ϵ -kaprolaktonas), poli-l-lizinas ir polivinilalkoholis [33].

1.5. Grafeno darinių kompozitų elektrocheminis panaudojimas

Pavydžiui, GO-metalo nanodalelių sintezės metu metalo nanodalelės lengvai prisitvirtina prie GO paviršiaus. Kontroliuojant GO oksidacijos laipsnį ir metalo rūšių oksidacijos būseną yra suteikiamas platus GO-metalo nanodalelių kompozitų taikymo spektras: elektrodų superkondensatoriai, ličio jonų baterijos, kuro elementai, cheminė katalizatorių sintezė ir kita (žr. 4 lentelė) [34, 6].

4 lentelė. Grafeno darinių-metalų kompozitų gautų EFN metodu apžvalga [4]

Grafeno darinys	Elektrodas (substratas)	Elektrolitas	Įtampa	Trukmė	Panaudojimas	Metai
Grafenas-Pt nanodalelės	ITO padengtas stiklas	DMF	5 V	10/30/60 sek.	Elektro-kataliziniams elektrodams	2012
GO-Ni	Nerūdijantis plienas	IPA su NiNO_3	60 V	-	Superkondensatoriams	2012
rGO-Ni(OH) ₂ kompozito plėvelė	ITO, nerūdijantis plienas ir Pt	Vanduo	2–10 V	30–600 sek.	Superkondensatoriams	2013

GO-MnO ₂ -ANV	Ni	IPA	50 V	2 min.	Superkondensatoriams	2013
Ag-hidroksiapatitas-grafenas	Ti plokštelė	Grynas etanolis	60 V	2 min.	Antibakterinė danga	2015
GO-Si-CuO kvantiniai taškai	Cu elektrodai	Dejonizuotas vanduo	10 V	60 sek.	Ličio jonų baterija	2014
GO-Sn	Ni putos	Vanduo	4 V	10 sek.	Ličio jonų saugojimas	2014
rGO-Cu	Au	Etanolis	50 V	2 min.	Gliukozės aptikimas	2015
CaSiO ₃ -rGO	Ti	IPA	60 V	5 min.	Dangos	2016
rGO/MnO ₂	ITO	Vandens ir acetoneitrilo mišinys	25 V	-	Superkondensatoriai	2017
rGO-Co ₃ O ₄ nanovamzdėliai	Cu folija	Acetonas	100 V	25 sek.	Ličio jonų baterija	2017

Remiantis EFN metodo šiuolaikinėmis tendencijomis galima tikėtis tolimesnių perspektyvių pritaikymų netolimoje ateityje. Pavyzdžiui, dar visai neseniai grafeno medžiagos patraukė dar didesnę dėmesį biologiniame kontekste (biomedicininiai implantai, audinių inžinerija ir t.t.) [7].

Deguonies redukcijos reakcijos (DRR) yra labai svarbios energijos virsmų sistemoms kuro elementuose ir metalo-oro/O₂ baterijose [35]. Metalo-O₂ baterijose, tokiose kaip Zn-O₂ ar Li-O₂, tiesiogiai iš atmosferos tiekiamas O₂ prie katodo redukuojasi vandeniniame bei nevandeniniame elektrolite. Ši reakcija yra plačiai tyrinėjama, nes baterijose O₂ redukcijos reakcijos kinetika abiejuose elektrolituose yra lėta. Vandeniniuose elektrolituose DRR vyksta dviem būdais [36]:

1) tiesioginis 4 elektronų redukcijos kelias nuo O₂ iki H₂O:



2) 2 elektronų redukcijos kelias nuo O₂ iki H₂O₂ ir galiausiai H₂O susiformavimas.

Kuro elementuose esanti katodinė DRR kelia nemažai iššūkių dėl masių pernašos kelio, lyginant su prie anodo vykstančia kuro oksidacijos reakcija [35]. Lėta DRR kinetika yra didelis kuro elementų energijos virsmų efektyvumą ir platų komercializavimą stabdantis veiksnys. Būtent todėl, yra svarbu sukurti efektyvius O₂ redukcijos reakcijos elektrokatalizatorius ant katodo kuro elementuose ir netgi metalo-O₂ baterijose [38].

Katodo katalizatoriams yra pageidautini šie reikalavimai [37]:

- 1) gera O₂ adsorbcijos talpa;
- 2) struktūrinis stabilumas ties O₂ adsorbcija ir desorbcija;
- 3) stabilumas elektrolito terpėje;
- 4) našus O₂ ryšių nutraukimas;
- 5) gebėjimas suskaidyti H₂O₂;
- 6) geras laidumas;
- 7) prieinama kaina.

Kuro elementų galia daugiausiai priklauso nuo elektrodų ir katalizinių medžiagų, padengtų jų paviršiuje. Šių prietaisų technologijoje pagrindinis tikslas yra išvystyti nebrangius, našius ir patikimus katalizatorius. Vienas iš būdų sumažinti kuro elementų kainą ir padidinti jų našumą yra sukurti naujus ir efektyvius elektrodų gamybos būdus, kuriais būtų galima pasiekti geresnę

katalizatorių dispersiją ant elektrodų paviršiaus ir taip padidinti masių pernašą O_2 redukcijos reakcijoje [39].

Tradiciskai kuro elementuose Pt medžiagos yra naudojamos kaip aktyvūs elektrokatalizatoriai anodams ir katodams. Žinoma, kad šie katalizatoriai rūgštiniame tirpale turi didžiausią cheminį stabilumą tarp elektrochemiskai atktyvių katalizatorių. Nors O_2 redukcijos reakcijai kuro elementuose Pt medžiagos yra laikomos geriausiais elektrokatalizatoriais, tačiau šie vis dar susiduria su tam tikromis kliūtėmis. Esant rūgštinėms sąlygom, dėl aukštos O_2 molekulių disociacijos energijos (494 kJ/mol), elektrocheminė O_2 redukcija reikalauja aukšto viršįtampio ir reakcijos greitis yra lėtas. Taip pat Pt katalizatorių taikant tiesioginio veikimo metanolio kuro elementuose yra susiduriama su tam tikromis problemomis. Pavyzdžiui, Pt katalizatoriai ant katodo yra paveikti kryžminio efekto, kurį sukelia kuro molekulės, difunduojančios per membraną nuo anodo link katodo. Be to, vyksta CO nuodijimas, kuris sukuria karbonatų nusodinimą ir to pasekoje sistemoje mažėja pH vertė. Kuro elementų rinkos prieinamumą riboja ir aukšta Pt kaina bei riboti gamtiniai ištekliai [35, 38].

Dėl šių trūkumų buvo pradėta ieškoti kitų alternatyvų pakeisti šį metalą kitais metalais, tokiais kaip Ag, Au, Pd, Ni, Co ir Mn. Tarp šių pasirinkimų Ag dėl savo aukšto elektrokatalizinio aktyvumo, geresnio stabilumo, mažesnės kainos, ir gausumo pasirodė kaip geriausia perspektyva katodo elektrodo katalizatorius kuro elementams. Taip pat Ag tankis perpus mažesnis nei Pt esant tai pačiai masei, ir paviršiaus plotas didesnis dėl daugiau ant nusodinamo substrato susidariusių Ag dalelių [35, 37].

Apskritai, antrame XXI a. dešimtmetyje kuro elementų elektrodų vystyme buvo atliekama daugybė tyrimų, kuriant anglies nanomedžiagų ir metalo nanodalelių kompozitus anodinėms ir katodinėms reakcijoms. Ypatingai buvo pradėta tyrinėti Ag-C elektrokatalizatoriaus nauda O_2 redukcijos reakcijose varijuojant dalelių dydį, kiekį ir ryšį [35].

Vėliau, Lim'as *et al.* ištyrė Ag nanodalelių ir rGO kompozito elektrokatalizinį aktyvumą O_2 redukcijos reakcijoje. Ag^+ jonai ir GO buvo redukuoti $NaBH_4$. Ag nanodalelės pasižymėjo vidutiniu 10 nm dydžiu ant rGO paviršiaus, lemiantį daug geresnį katalizinį aktyvumą nei Ag-C kompozito šarminiame tirpale. Taip pat yra ne vienas mokslinis šaltinis, įrodantis, kad grafeno-Ag kompozitai pranoko komercinius Ag-C kompozitus šarminiuose elektrolituose [36]. Nustatyta, kad Ag yra geras katalizatorius H_2O_2 skilimo reakcijoje [35].

H₂O₂ nustatymas

Pastaraisiais metais dėl plataus ir įvairaus panaudojimo maisto, vaistų, tekstilės, chemijos, biochemijos ir kitose pramonės šakose H_2O_2 nustatymas tapo labai svarbus [8]. Iki šiol, keletas analitinių metodų buvo taikomi H_2O_2 nustatymui: spektrometriniai, fluorimetriniai, titrimetriniai, chemiluminescenciniai ir elektrocheminiai metodai. Tarp jų, elektrocheminis metodas pasirodė kaip perspektyvi priemonė, norint sukurti aukšto jautrumo ir gero atrankumo nebrangius jutiklius H_2O_2 nustatymui. Todėl, remiantis šiuo metodu buvo atlikta nemažai mokslinių tyrimų, dažniausiai įtraukiant ir fermentų panaudojimą, kurie gali paspartinti elektronų pernašą tarp elektrodų ir H_2O_2 . Nors fermentais pagrįsti jutikliai pasižymi aukštu jautrumu ir atrankumu, tačiau jie yra ganėtinai brangūs bei nestabilūs (gali lengvai denatūruoti). Sudėtinga imobilizavimo procedūra ir trumpa gyvavimo trukmė taip pat ėmė riboti jų, kaip jutiklių, panaudojimą. Atliekant elektrocheminę H_2O_2 redukciją panaudojus medžiagas, tokias kaip metalų nanodaleles, ANV ir rGO, šios problemos vėliau

buvo išspręstos. Nanodalelės esančios elektrocheminiuose jutikliuose gali sumažinti daugybės analizių viršitampius, kurie atsiranda prie nemodifikuotų elektrodų. Pt, Ag, Au, Pd nanodalelės dėl savo puikaus laidumo, elektrokatalizinių savybių ir didelio specifinio paviršiaus ploto buvo naudojamos kaip elektrokatalizatoriai H₂O₂ nustatymui. Ag nanodalelės iš kitų išsiskyrė puikiu elektrokataliziniu aktyvumu redukuojant H₂O₂. Tam svarbią įtaką turi šių nanodalelių dydžio pasiskirstymas [9, 40]

H₂O₂ redukcija

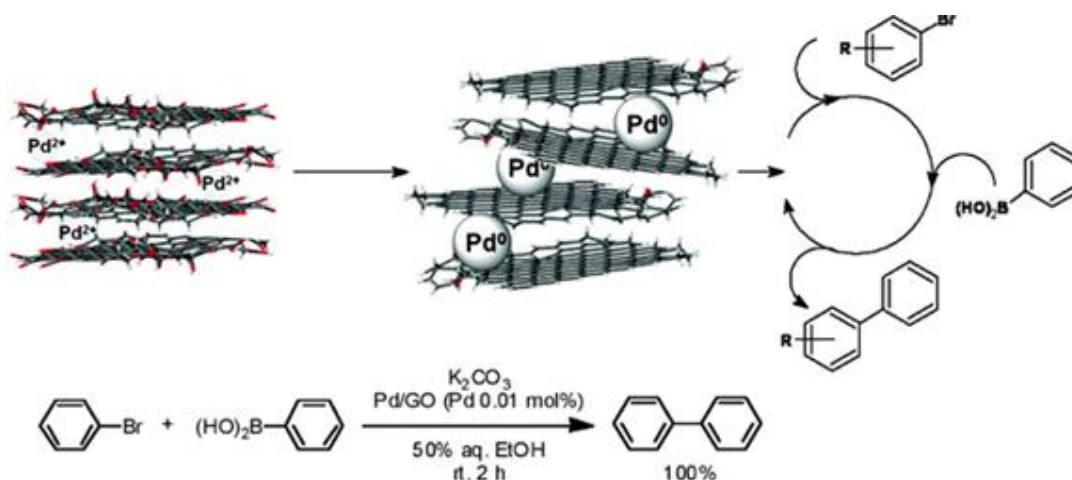
H₂O₂ redukcija ant Ag elektrodų buvo pradėta plačiai tyrinėti nuo 2005 metų, kada Welch'as *et al.* elektrochemiškai nustatė H₂O₂, panaudodamas Ag nanodalelėmis modifikuotą stikliškosios anglies elektrodą. Nuo to laiko, buvo paskelbta daugiau nei 160 mokslinių straipsnių šia tematika. Tarp jų, Chen'as *et al.* 2013 metais išleido H₂O₂ nustatymo ant metalo nanodalelių apžvalgą, o per paskutinius trejus metus tik labai nedidelis skaičius straipsnių buvo paskelbta šia tema.

Šio proceso mechanizmo nustatymas yra gana atviras klausimas, sukeltis nemažą susidomėjimą dėl to, kad skirtingi mechanizmai veikia priklausomai nuo elektrodo medžiagos ir pH. Dažniausiai siūlomas mechanizmas rūgštinėje ir neutralioje sąlygose paprastai išreiškiamas taip [41]:



GO katalizinis panaudojimas

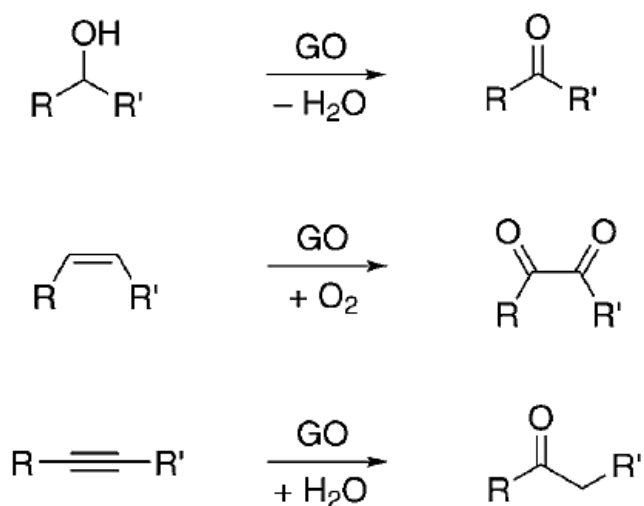
2-D nanomedžiagų kaip grafeno ar grafeno oksido unikalios savybės gali suteikti neįprastas galimybes kuriant naujas katalizines sistemas. Jau seniai pripažinta, kad GO turi įdomų ir potencialiai naudingą reaktyvumą, t. y. gebėjimą veikti kaip oksidatoriai ir/arba rūgštys. Tačiau, prieš dešimtmetį grafeno ir jo darinių kaip katalizatorių naudojimas lengvinant įvairias sintetines transformacijas buvo palyginus nauja sritis. Tuomet, katalizinis grafeno ir jo darinių taikymas buvo orientuotas į jų pagalbinį panaudojimą kataliziškai aktyviems pereinamiesiems metalams. Mülhaupt'as *et al.* 2009 metais įrodė, kad Pd nanodalelės, pasiskirsčiusios ant grafeno oksido, galėjo katalizuoti Suzuki-Miyaura prijungimo reakciją (žr. 5 paveikslą). Nors šios medžiagos katalizinis aktyvumas buvo aukštas, tačiau aktyvus katalizatorius buvo metalas, o ne anglis [1].



5 pav. GO impregnuotas Pd nanodalelėmis, palengvinantis Suzuki-Miyaura reakcijose arilhalogenidų susijungimą su boro rūgštimis [1, 34]

Bielaswky'is *et al.* 2010 metais pateikė galimybę panaudoti GO reaktyvumą įvairioms sintetinėms reakcijoms. Autoriai aprašė efektyvų benzilo alkoholio oksidavimą į benzaldehidą (konversija > 90%, žr. 6 paveikslą.), dalyvaujant GO kaip heterogeniniam katalizatoriui. Vykdamas tolimesnę oksidaciją iki benzoinės rūgšties buvo pastebėti tik nedideli jos kiekiai (7%) ir tik tam tikromis sąlygomis, pvz., esant aukštai temperatūrai. Tyrimų rezultatai tik dar kartą pabrėžia unikalų GO vaidmenį, kuris katalizės metu gali suaktyvinti mažas molekules, tokias kaip deguonis. Panaudojus didelio ploto be metalų anglies nanomedžiagas kaip katalizatorių, Bielaswky'is *et al.* pasiūlė naują sąvoką – „karbokatalizė“.

Tų pačių mokslininkų tyrimai taip pat parodė, kad GO katalizė apima daugiau nei paprastas alkoholių oksidacijos reakcijas – įvyko *cis*-stilbeno oksidacija į benzilą. Tai parodė GO vertę „Wacker'io“ procese, kuris įprastai reikalauja metalu paremtu katalizatorių panaudojimo. Nors gauti produktai nebuvo tikėtini oksidacijos produktai, tačiau įvairių alkinų reakcijos su GO buvo nustatytos. Praktiškai, atitinkami hidratacijos produktai buvo švariai izoliuoti ir vaizdavo gana platų GO reaktyvumą. Šios oksidacijos reakcijos parodė keletą privalumų, įskaitant paprastų, nebrangių katalizatorių panaudojimą ir be metalinių reaktyvumą [1].



6 pav. GO katalizuojamos alkoholių, alkenų oksidacijos ir alkinų hidratacijos reakcijos. Reakcijos buvo atliekamos esant tvarkingoms sąlygoms prie 100 °C temperatūros. R, R' = aril, alkil, H [1]

Grafeno oksido panaudojimas „karbokatalizei“ atvėrė daugybę cheminės sintezės galimybių. Kismet mažėjant tauriųjų metalų ištekliams, buvo tik laiko klausimas, kada nebrangios anglies medžiagos, tokios kaip GO pakeis šiuos metalus, naudojamus įprastiems katalizatoriams [1].

2. Naudotos medžiagos ir tyrimų metodai

2.1. Medžiagos ir tirpikliai

Eksperimentams atlikti buvo panaudotos šios medžiagos ir tirpikliai: koncentruotas grafeno oksido (angl. *cGO*) = 5 g/l) vandeninis tirpalas (anglis ≥ 46 %, deguonis ≤ 46 %, Graphene Supermarket, JAV), GO lakštai (= 0,5–5) μm dydžio; sidabro nitrato (AgNO_3 , 99,8 %) tirpalas, vandenilio peroksido (H_2O_2 , 30 %) tirpalas, izopropanolis, kalio dihidrofosfato (KH_2PO_4 , 99,5 %) ir kalio monohidrofosfato (K_2HPO_4 , 99 %) tirpalai buvo naudoti (Reachem Slovakia s. r. o, Slovakija) gamintojo; sieros rūgštis (H_2SO_4 , 96,7 %, Delta Chem, Čekija); kalio permanganato (KMnO_4 , 0,05 N = 0,01 M) tirpalas, paruoštas iš 1 N fiksano. Visi tirpalai buvo paruošti naudojant distiliuotą vandenį. Tirpalų deaeracijai buvo panaudotos azoto (N_2) dujos. GO ir GO-Ag nanokompozito nusodinimo ir elektrocheminių savybių tyrimams buvo naudoti 1 ir 4 cm^2 darbinio paviršiaus ploto Cu elektrodai (pagrindai), pagaminti iš Cu (99,9 %) skardos. 4,5 cm^2 darbinio paviršiaus ploto polikristalinės Pt (99,9 %) platinos plokštelė ir 1 cm^2 darbinio paviršiaus ploto polikristalinio Ag plokštelė buvo naudojamos elektrocheminių matavimų metu, atitinkamai kaip pagalbinis ir darbinis elektrodai.

2.2. Aparatūra ir programinė įranga

Elektroforeziniam GO/Cu ir GO-Ag/Cu dangų nusodinimui atlikti buvo naudojamas nuolatinės srovės elektros šaltinis MX180TP (Aim-TTi, JAV), sujungtas su duomenų kaupikliu TC-08 (Pico Technology, Jungtinė Karalystė). Dangoms charakterizuoti naudojamas Furje transformacijos infraraudonųjų spindulių (angl. *Fourier transform infrared, FTIR*) spektrometras Spectrum GX 2000 RAMAN (Perkin-Elmer, JAV), prijungtas su horizontalaus daugkartinio atspindžio (angl. *Horizontal attenuated total reflection, HATR*) sistema. Matavimai buvo užrašyti kas 1 cm^{-1} bangos skaičių 4000–650 cm^{-1} dažnių intervale; Ultravioletinės-regimosios spinduliuotės (angl. *Ultraviolet-visible, UV-vis*) spektrometras Lambda 35 UV-vis (Perkin-Elmer, JAV). Matavimai užrašyti 800–200 nm bangos ilgių intervale; Rentgeno spindulių (angl. *X-ray*) difraktometras D8 ADVANCE (Bruker AXS, Vokietija); Skenuojantis elektroninis mikroskopas (angl. *Scanning electron microscope, SEM*) Hitachi S-3400N (Hitachi, Japonija) kartu su juo eksploatuojamu energijos dispersijos spektroskopu (angl. *energy dispersive spectroscopy, EDS*) Bruker Quantax model 800 (Bruker, JAV); Elektrocheminiai tyrimai buvo atlikti potenciostatu-galvanostatu SP-150 (BioLogic Science Instruments, Prancūzija). Papildomai buvo naudojama ultragarsinė vonelė Sonoswiss SW 3 H (Sonoswiss, Šveicarija), pH-metras pH 330 / SET-1 (WTW, Vokietija), magnetinė maišyklė C-MAG HS 4 (IKA, Vokietija) ir analitinės elektroninės svarstyklės KERN ABJ 220-4M (KERN & Sohn GmbH, Vokietija).

Analizinių duomenų įvertinimui ir apskaičiavimui buvo naudojamos šios kompiuterinės programinės įrangos: OriginLab 9.1 (OriginLab Corp., JAV), Microsoft Office 2016 (Excel, Word) pack (Microsoft Corp., JAV), EC-Lab[®] v10.39 (BioLogic Science Instruments, Prancūzija) ir PicoLog recorder (Pico Technology, Jungtinė Karalystė).

2.3. Bendra Cu elektrodų paviršiaus paruošimo procedūra

1. Cu elektrodų paviršiaus apdorojimas mechaniniais būdais:

- Stambūs paviršiaus nelygumai buvo pašalinami šlifuojant abrazyviniais diskais;
- Smulkūs paviršiaus nelygumai buvo nupoliruojami elastingais veltinio diskais, panaudojant specialią poliravimo pastą (smulkiagrūdžio abrazyvo miltelių, stearino ir oleino rūgšties mišinį);
- Nedengiama elektrodo paviršiaus pusė buvo užmaskuota lipnia izoliacine juosta.

Cu elektrodų paviršiaus plovimas:

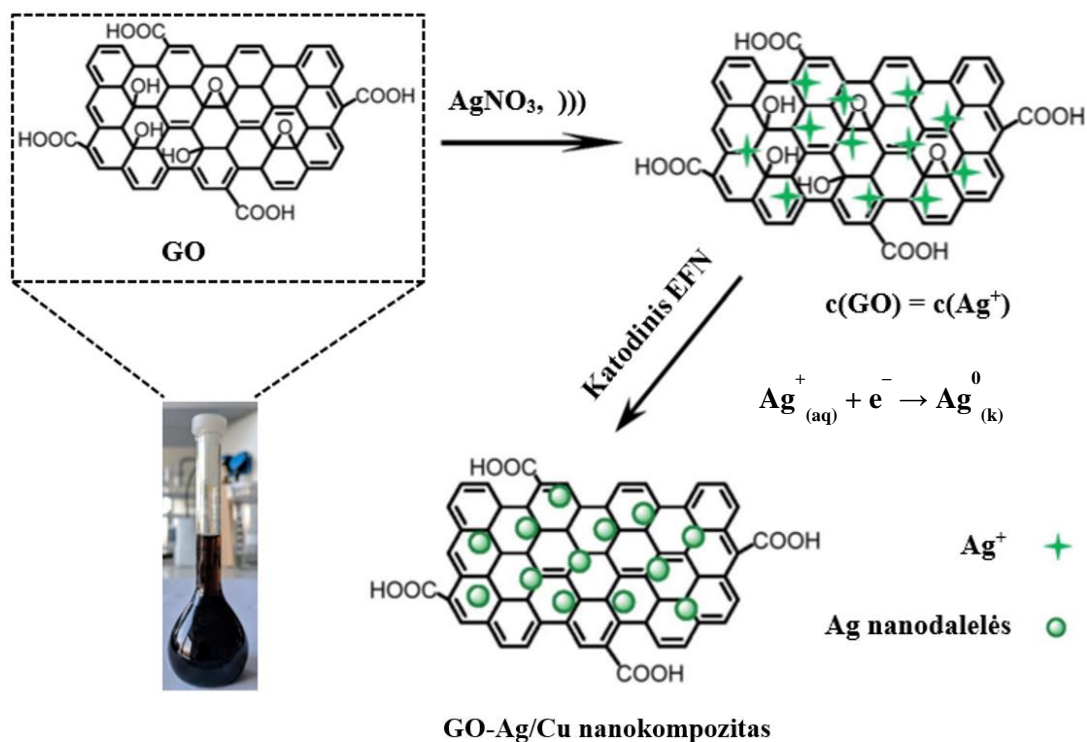
- Paviršiaus riebalai buvo pašalinami (nuriebinami) organiniu tirpikliu-izopropanoliu.
- Paviršius aktyvinamas-dekapiruojamas 5 % koncentracijos sieros rūgšties (H_2SO_4) tirpalu. Nutirpinamas ploniausias, plika akimi nematomas Cu oksidų (Cu_2O ir CuO) sluoksnis. Metalo paviršiaus ėsdinimas buvo paskutinė paruošimo procedūra prieš dengimą.
- Po kiekvienos Cu elektrodų paviršiaus plovimo procedūros, šis kelias minutes buvo praplaunamas tekančia vandens srove ir vėliau distiliuotu vandeniu.

2.4. GO anodinis elektroforezinis nusodinimas ant Cu elektrodo

Pirmiausiai, koncentruotas 5 g/l GO vandeninis tirpalas buvo praskiedžiamas distiliuotu vandeniu iki 0,2 g/l koncentracijos ir paveikiamas ultragarsu 30 min, kad susiformuotų stabili suspensija, t. y. GO lakštai tarpusavyje atsiskirtų ir tolygiai pasiskirstytų tirpale.

GO/Cu dangoms gauti buvo naudotos dvi, prieš tai tinkamai nusodinimo procesui paruoštos, ($20 \times 20 \times 0,5$ mm) dydžio Cu plokštelės (elektrodai). Šios buvo patalpintos viena prieš kitą 1 cm atstumu darbinėje celėje, kurioje jau buvo paruoštas GO vandeninis tirpalas. Šiuo atveju, atskiros Cu plokštelės veikė kaip teigiamai poliarizuotas (darbinis) ir neigiamai poliarizuotas (pagalbinis) elektrodai, tarp kurių buvo sudaryta 10 V įtampa panaudojant nuolatinės įtampos maitinimo šaltinis. EFN proceso metu veikiant šiai įtampai neigiamai įkrauti GO lakštai dėl elektrinio lauko įtakos judėjo link teigiamai įkrauto elektrodo (anodo). Vyko anodinis EFN procesas (žr. 7 paveikslą).

GO/Cu dangos buvo elektroforeziškai nusodintos esant 1, 3 ir 5 min. trukmei. Gautos GO/Cu dangos buvo praplaunamos distiliuotu vandeniu ir paliekamos džiūti ne trumpiau kaip 12 val. kambario temperatūroje. EFN parametrai buvo parenkami remiantis moksline literatūra [42–48]. Po EFN proceso, dalis GO lakštų suspensijoje liko sukibę į tam tikrus aglomeratus, kuriuos prieš atliekant sekantį nusodinimo procesą būtina vėl tolygiai išskirstyti paveikiant ultragarsu ne mažiau kaip 30 min. Tačiau, reikėtų įvertinti ir tai, kad po kiekvieno atlikto eksperimento GO tirpalas eikvojasi, t. y. jo koncentracija tirpale kas kartą mažėja, kas gali nulemti prastesnę dangos kokybę.



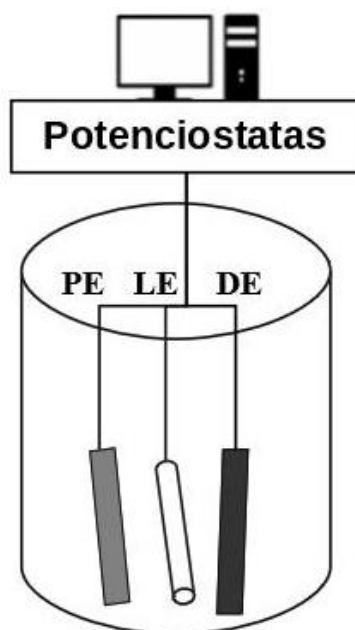
8 pav. GO-Ag/Cu nanokompozito sintezės principinė schema [4]

GO-Ag/Cu nanokompozito katodiniam elektroforeziniam nusodinimui atlikti buvo panaudotos taip pat dvi ($20 \times 20 \times 0,5$) mm dydžio Cu plokštelės. Šios patalpintos šalia viena kitos 1 cm atstumu darbinėje celėje, kurioje jau buvo paruoštas GO-Ag⁺ vandeninis tirpalas. EFN metu veikiant 2 V įtampai GO-Ag⁺ koloide teigiamai įkrautos dalelės dėl elektrinio lauko poveikio judėjo link neigiamai įkrauto elektrodo (katodo). Šiuo atveju vyko katodinis EFN procesas. Sintezės trukmė buvo lygi 1 min. Po elektroforezinio nusodinimo GO-Ag/Cu nanokompozito dangos buvo praplaunamos distiliuotu vandeniu ir paliekamos džiūti ne trumpiau kaip 12 val. kambario temperatūroje. Pastebėta, kad po EFN proceso GO-Ag⁺ tirpalas lieka stabilus ir nesiaglomeruoja. Taip pat Ag⁺ jonų įsiterpimas ant GO lakštų paviršiaus lėmė mažesnę elektroforezės darbinę įtampą ir trukmę. GO/Cu ir GO-Ag/Cu nanokompozito dangų elektrocheminiai tyrimai.

GO ir GO-Ag nanokompozito ant Cu elektrodo (atitinkamai žymima GO/Cu ir GO-Ag/Cu) elektrocheminiai tyrimai buvo atliekami 0,1 M koncentracijos neutraliame kalio fosfato buferiniame tirpale (FBT, pH = 7,0). Jis buvo ruošiamas pagal literatūroje pateiktą metodiką [51]. Visų pirma, buvo paruošiami 1 M koncentracijos kalio dihidrofosfato ($M(\text{KH}_2\text{PO}_4) = 136,09 \text{ g/mol}$) ir kalio monohidrofosfato ($M(\text{K}_2\text{HPO}_4) = 174,18 \text{ g/mol}$) standartiniai tirpalai. Į 200 ml tūrio matavimo kolbas atitinkamai buvo pasveriami 27,218 g KH_2PO_4 ir 34,836 g K_2HPO_4 ir praskiedžiama distiliuotu vandeniu. Pabaigoje, ruošiant neutralų 0,1 M koncentracijos FBT į 100 ml tūrio matavimo kolbą įpilama 3,8 ml KH_2PO_4 ir 6,2 ml K_2HPO_4 tirpalų bei praskiedžiama distiliuotu vandeniu iki žymės.

Elektrocheminiams eksperimentams naudotas 0,011 M H_2O_2 tirpalas prieš tai buvo 100 kartų praskiestas distiliuotu vandeniu 0,5 l tūrio matavimo kolboje. Permanganatinio titravimo metodas buvo taikomas norint įvertinti tikslią H_2O_2 koncentraciją. Tam, į 100 ml tūrio apvaliadugnę kolbą buvo įpilama 20 ml H_2O_2 tirpalo ir įlašinama 2 ml koncentruoto H_2SO_4 tirpalo (pastarasis neleidžia redukuotis H_2O_2). Toliau, titravimo pipete nedideliu greičiu buvo lašinamas 0,01 M KMnO_4 tirpalas, kol bendra tirpalo spalva pakito iš bespalvės į rausvą. Procedūra buvo atliekama 3 kartus.

GO/Cu ir GO-Ag/Cu dangų elektrokatalizinio aktyvumo vykdant elektrocheminę H_2O_2 redukciją tyrimai buvo atliekami nemišomame ir mišomame 0,1 M koncentracijos kalio fosfato buferiniame tirpale (FBT, pH = 7) taikant ciklinę voltamperometriją ir chronoamperometriją. Elektrocheminiai matavimai buvo atlikti 50 ml tūrio stiklinėje trielektrodinėje celėje (žr. 9 paveikslą).



9 pav. Elektrocheminių savybių tyrimui naudotos įrangos principinė schema

Ją sudarė specialiame laikiklyje įtvirtintas ($10 \times 10 \times 0,5$ mm) dydžio darbinis elektrodas (DE), padengtas tiriamąja medžiaga, lyginamasis elektrodas (LE) $Ag/AgCl_{(sot.)}$, užpildytas sočiuoju KCl tirpalu, bei $4,5 \text{ cm}^2$ darbinio paviršiaus ploto pagalbinis platinos (PE) elektrodas. Tarp DE ir LE buvo matuojamas potencialų skirtumas, o tarp DE ir PE matuojamas srovės stipris.

GO/Cu, GO-Ag/Cu, polikristalinio Ag ir Cu pagrindo elektrodų ciklinės voltamperogramos buvo užrašytos 0,1 M FBT (pH = 7), esant skirtingai vandenilio peroksido $c(H_2O_2) = 0 \text{ mM}$, 1 mM ir 10 mM koncentracijai. Prieš kiekvieną elektrocheminį tyrimą buvo naudoti šviežiai paruošti tirpalai. FBT buvo deaeruosas N_2 dujomis, kad pasišalintų jame ištirpęs deguonis. 15 min prieš atliekant elektrocheminius tyrimus visi elektrodai buvo patalpinami į FBT, kad būtų užrašomi tikslesni matavimų rezultatai. Potencialas skleidžiamas 20 mV/s greičiu, 0,0 V – -1,0 V ribose. Visi darbe pateikti potencialai buvo išmatuoti $Ag/AgCl_{(sot.)}$ elektrodo atžvilgiu.

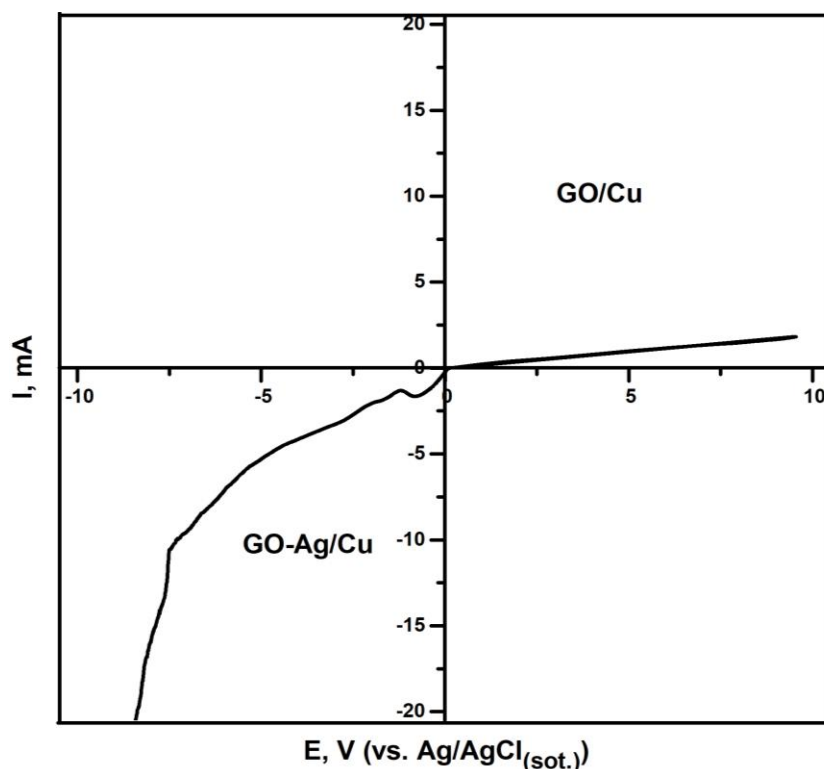
Chronoamperometrijos tyrimai buvo atliekami tokioje pat trielektrodinėje celėje kaip ir ciklinės voltamperometrijos atveju. Pirma, buvo užrašomos chronoamperometrinės darbinių GO-Ag/Cu, GO/Cu elektrodų kreivės nemišomame N_2 dujomis deaeruosame 0,1 M FBT (pH = 7) esant -0,22 V potencialui, periodiškai, kas 60 s, per polivinilchlorido kapiliarą su mikrošvirkštu pridodant po 0,2 ml 0,011 M H_2O_2 tirpalo. Vėliau buvo užrašomos chronoamperometrinės GO-Ag/Cu, GO/Cu elektrodų kreivės mišomame N_2 dujomis deaeruosame 0,1 M FBT (pH = 7) esant -0,22 V potencialui, periodiškai, kas 60 s, tiesiogiai į tirpalą sušvirkščiant mikrošvirkštu po 0,1 ml 0,011 M H_2O_2 tirpalo. Tai atitinka koncentracijos padidėjimą $\sim 44 \mu\text{M}$.

3. Rezultatai ir jų aptarimas

3.1. Elektroforeziškai nusodintų GO/Cu ir GO-Ag/Cu nanokompozito dangų kokybinė analizė

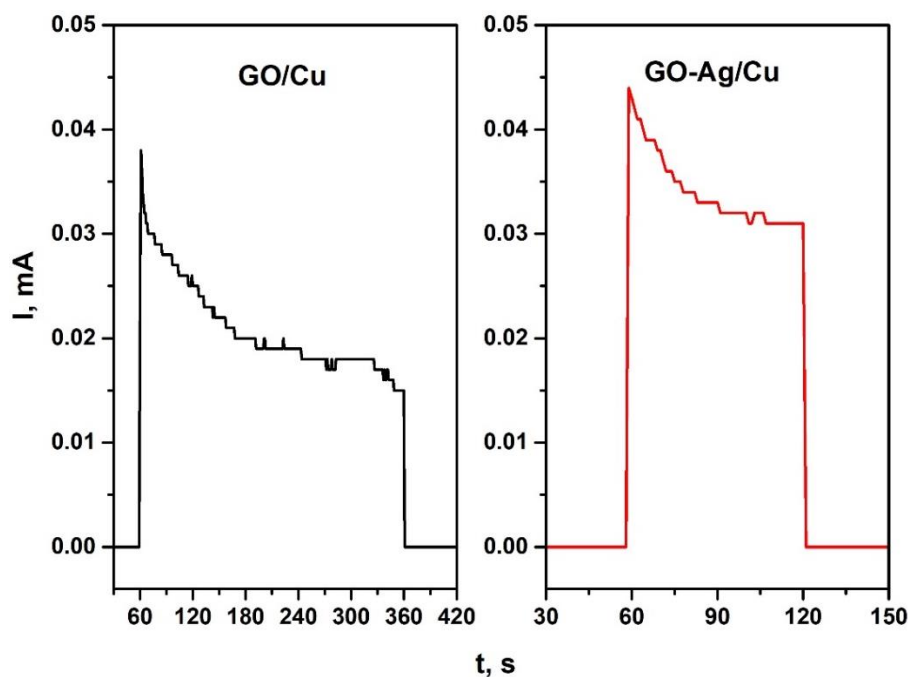
Elektroforeziškai nusodintų dangų kokybė yra apytiksliai kontroliuojama EFN metodo parametrų, susijusių su elektrinio lauko bei suspensijos charakteristikomis. Žinoma, kad dangų storis ir kokybė turi tiesioginį ryšį su EFN metu sudaroma tarp elektrodų įtampa, tekančios elektros srovės stipriu, nusodinimo trukme ir dalelių koncentracija suspensijoje. Taigi, keičiant šiuos metodo parametrus buvo norima nustatyti optimalias nusodinimo sąlygas kokybiškoms dangoms gauti. Pirmiausia, atsižvelgiant į pastaruoju metu mokslinėje literatūroje [42–48] aptiktą informaciją, elektroforeziniam GO dangų nusodinimui ant laidaus Cu pagrindo buvo parinktos tokios pirminės sąlygos: $c(GO) = 5$ mM, $U = 10$ V, $t = 1–5$ min.

10 paveiksle vaizduojamos GO/Cu ir GO-Ag/Cu dangų linijinės voltamperometrinės kreivės. Jose matyti, kad vykdant GO anodinį EFN procesą iš 5,0 mM koncentracijos GO vandeninio tirpalo, esant 10 V įtampai pro tirpalą tekėjo nedidelė ~ 2 mA srovė. Todėl, siekiant panašiu greičiu elektroforeziškai nusodinti GO-Ag nanokompozito dangas ant katodo, turi tekėti panašaus ~ 2 mA stiprio srovė. Tokio stiprio srovė teka pro tirpalą, kai tarp Cu elektrodų sudaroma 2 V įtampą (žr. 10 ir 11 paveikslą).



10 pav. GO ir GO-Ag nanokompozito elektroforezinio nusodinimo ant Cu elektrodo linijinės voltamperometrijos kreivės. Potencialo skleidimo greitis 100 mV/s. GO EFN vykdytas vandeniniame GO tirpale, kuriame $c(GO) = 5,0$ mM; GO-Ag nanokompozito EFN vykdytas GO ir $AgNO_3$ tirpale, kuriame $c(GO) = c(Ag^+) = 5,0$ mM

11 paveiksle vaizduojamos GO/Cu ir GO-Ag/Cu dangų amperometrinės kreivės patvirtina, kad šios dangos buvo elektroforeziškai nusodintos panašiu greičiu, o tirpalu tekėjo labai panašaus stiprio srovė.



11 pav. GO ir GO-Ag nanokompozito elektroforezinio nusodinimo ant Cu elektrodo amperometrinės kreivės. Srovės sklaidimo greitis 1 mA/s. GO EFN vykdytas vandeniniame GO tirpale, kuriame $c(GO) = 5,0$ mM, $U = 10$ V, $t = 5$ min.; GO-Ag nanokompozito EFN vykdytas GO ir $AgNO_3$ tirpale, kuriame $c(GO) = c(Ag^+) = 5,0$ mM, $U = 2$ V, $t = 1$ min

GO/Cu ir GO-Ag/Cu nanokompozito dangos buvo charakterizuotos taikant Furje transformacijos infraraudonųjų spindulių (FTIR) ir ultravioletinės-regimosios (UV-RS) spinduliuotės difuzinio atspindžio spektroskopiją bei rentgeno spindulių difrakcinę (RSD) analizę ir skenuojančią elektroninę mikroskopiją (SEM) kartu su energijos dispersijos spektroskopu (EDS).

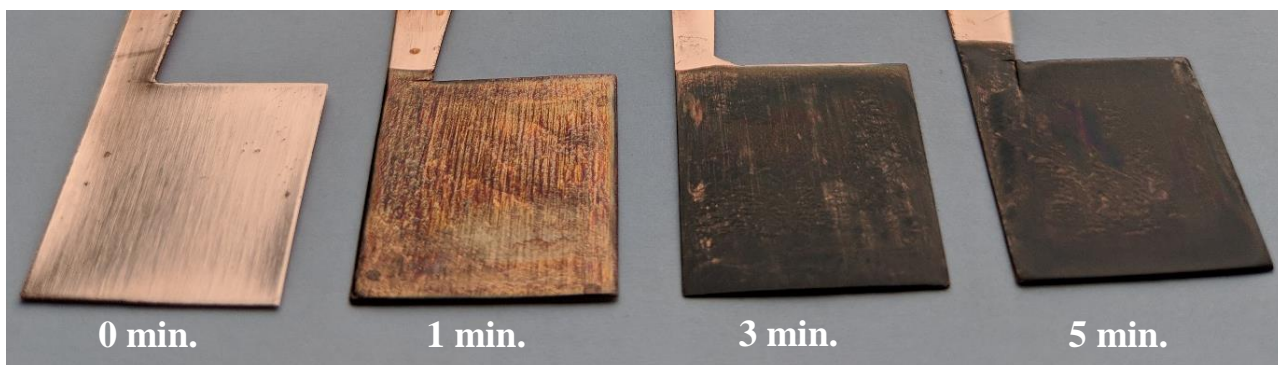
3.1.1. Elektroforeziškai nusodintų GO/Cu dangų morfologija, struktūra ir optinės savybės

GO/Cu dangos buvo elektroforeziškai nusodintos iš GO vandeninio tirpalo, kuris pasižymėjo tamsiai ruda spalva (žr. 12 paveikslą) kaip ir kituose moksliniuose šaltiniuose [47, 52]. Dėl GO hidrofiliųjų savybių koncentruotas 5 g/l GO tirpalas gerai tirpo vandenyje. Pastebėta, kad net ir po 6 mėnesių vandeniniai GO tirpalai išliko stabilūs ir dispergavus buvo tinkami naudojimui. Praskiestus GO tirpalus prieš naudojimą rekomenduojama juos paveikti ultragarsu ne mažiau kaip 30 min, kad GO lakštai tarpusavyje atsiskirtų ir tolygiai pasiskirstytų tirpale.



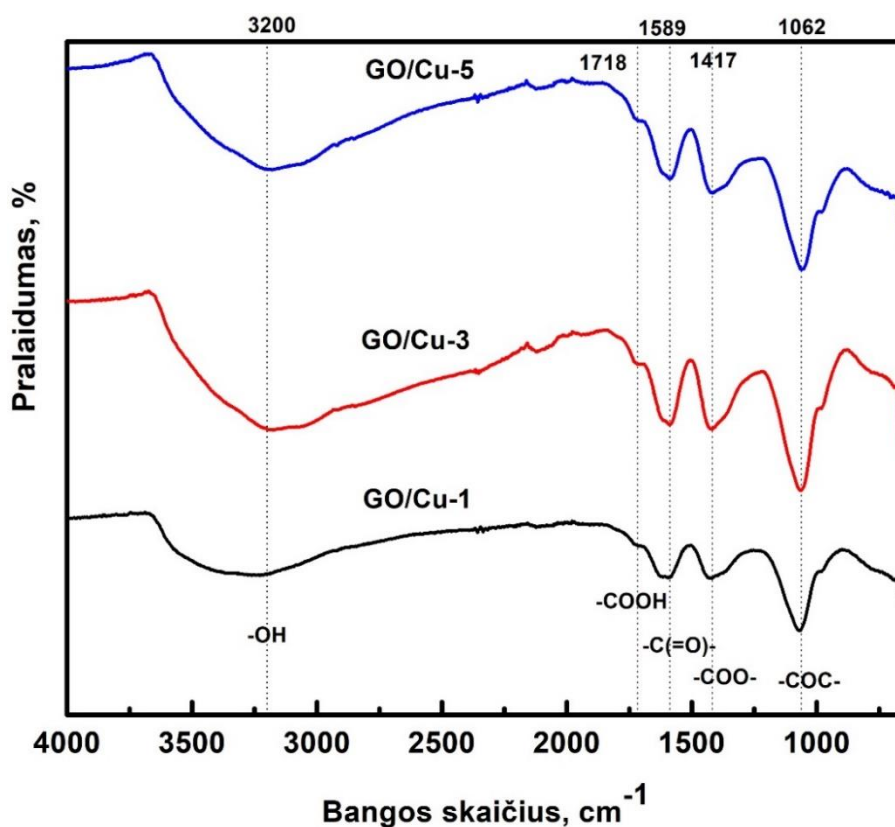
12 pav. Vandeninio $c(GO) = 5$ mM tirpalo išvaizda

13 paveiksle pavaizduotas Cu pagrindas pasižymi blizgiu, rausvą atspalvį turinčiu paviršiumi. Elektroforeziškai nusodintos GO dangos turi tamsiai rudą atspalvį, kuris tamsėja ilgėjant nusodinimo trukmei. EFN proceso pradžioje formuojantis GO lakštų vienasluoksnis palaipsniui tampa daugiasluoksniu ir vėliau pasiekia tam tikrą augimo ribą, po kurios pradeda blogėti dangos kokybinės savybės, t. y., prastėja adhezinės savybės tarp substrato (Cu pagrindo) ir dengiamosios medžiagos (GO). Kokybiškoms GO/Cu dangoms gauti yra labai svarbu atrasti optimalią proceso nusodinimo trukmę.



13 pav. Elektroforeziškai iš vandeninio GO tirpalo ($c(GO) = 5 \text{ mM}$, $U = 10 \text{ V}$) nusodintų dangų ant Cu elektrodo išvaizda esant skirtingai nusodinimo trukmei

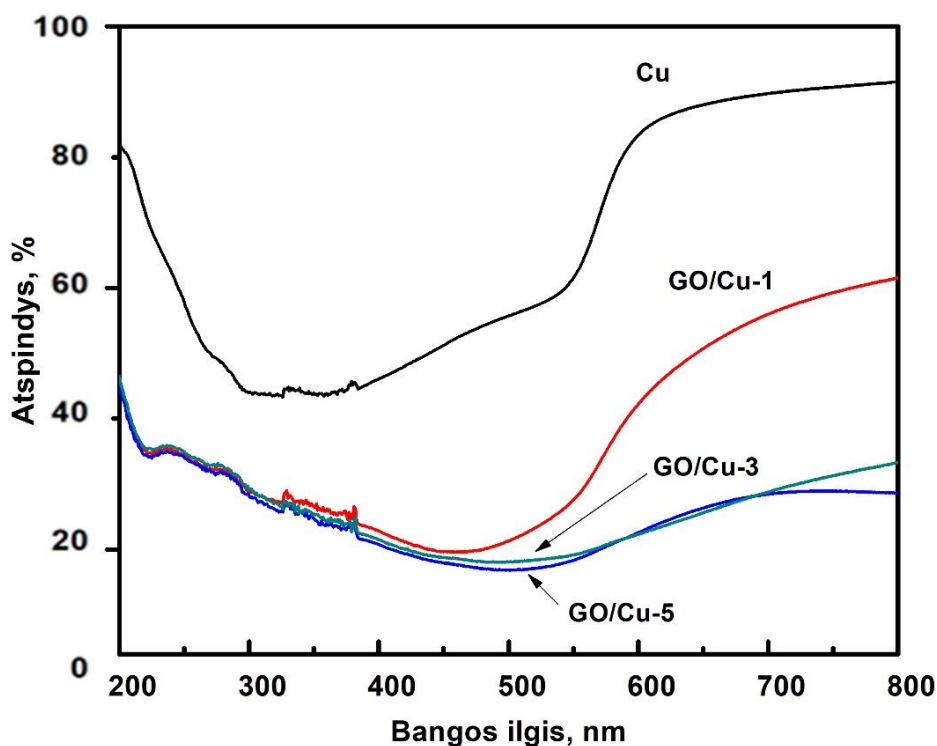
Elektroforeziškai nusodintos GO/Cu dangos buvo ištirtos FTIR spektrometrine analize, kurios spektrai pateikti 14 paveiksle:



14 pav. Elektroforeziškai ($c(GO) = 5 \text{ mM}$, $U = 10 \text{ V}$) nusodintų GO dangų ant Cu elektrodo FTIR spektrai, užrašyti $4000\text{-}650 \text{ cm}^{-1}$ bangos skaičių intervale. Dangų nusodinimo trukmė: GO/Cu-1 (1 min.), GO/Cu-3 (3 min.) ir GO/Cu-5 (5 min.)

Remiantis gautais GO/Cu dangų FTIR spektrais pastebima, kad jau po pirmos elektroforezinio nusodinimo minutės (GO/Cu-1) išryškėjo GO būdingos deguonies turinčių funkcinų grupių sugerties juostos. Galima išvelgti, jog EFN trukmė turi įtakos sugerties juostų intensyvumui. GO/Cu-1 dangos sugerties juostos yra žymiai mažesnės nei GO/Cu-3 ir GO/Cu-5 dangų atveju, kurių FTIR spektrai yra beveik identiški. Tai leidžia daryti prielaidą, kad elektroforeziškai nusodinant GO dangą, ties trečia minute sugerties juostų intensyvumas įgauna maksimalią vertę ir tolimesnė elektroforezinio nusodinimo trukmė netenka įtakos kokybiniam funkcinų grupių nustatymui. Taip pat nustatyta, kad GO lakštai daugiausiai pasižymi tokiomis funkcinėmis grupėmis kaip hidroksi-, karboksi-, karbonil- ir epoksi-. GO/Cu dangų infraraudonųjų spindulių analizės spektruose užrašyta plati, vidutinio intensyvumo sugerties juosta esant maksimumui ties $\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ yra siejama su hidroksigrupių -OH valentiniais virpesiais. Siauros, vidutinio intensyvumo sugerties juostos esant maksimumui ties 1718 ir 1589 cm^{-1} sąlygoja atitinkamai -COOH bei karbonilinių -C(=O)- grupių virpesius. Smalių maksimumai ties 1417 ir 1062 cm^{-1} priskiriami esterio ir alkoksi -COC- grupių virpesiams, kurie įrodo karboksilinės rūgšties, epoksido ir hidroksido grupių buvimą. Galima teigti, kad GO lakštai gerai nusėdo ant Cu elektrodo paviršiaus. Šiuos gautus rezultatus taip pat patvirtina M. Hwang'o *et al.*, 2018 metais atlikti eksperimentiniai tyrimai [9].

Elektroforeziškai nusodintos GO/Cu dangos ir Cu pagrindas taip pat buvo ištirti UV-RS spektrometrine analize, kurios difuzinio atspindžio spektrai pateikti 15 paveiksle:



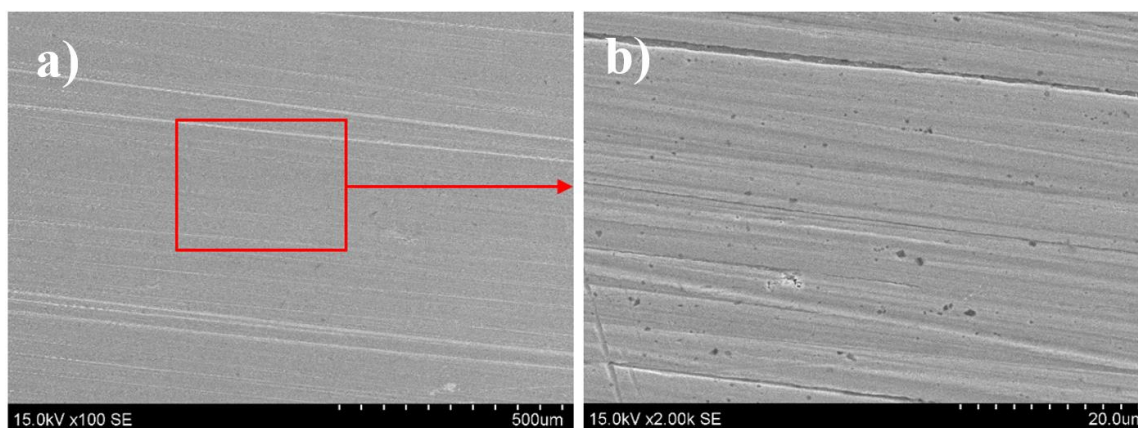
15 pav. Elektroforeziškai ($c(\text{GO}) = 5\text{ mM}$, $U = 10\text{ V}$) nusodintų GO/Cu dangų ir Cu pagrindo UV-RS difuzinio atspindžio spektrai, užrašyti 200-800 nm bangos ilgių intervale. Dangų nusodinimo trukmė: GO/Cu-1 (1 min.), GO/Cu-3 (3 min.) ir GO/Cu-5 (5 min.)

Cu pagrindo UV-RS spektras parodo, kad jo paviršius atspindi šviesą plačiame 200-600 nm bangos ilgių intervale, o sugeria raudonųjų bangų ilgių ribose (Cu pagrindas turi jam būdingą rausvą atspalvį). GO/Cu dangų UV-RS spektruose matomas nedidelis pikas ties 228 nm bangos ilgiu dėl aromatinio C-C ryšio p-p perėjimo. GO sąlygojo šių dangų spektruose pasireiškiantį žymiai didesnį šviesos atspindį nei Cu pagrindo atveju. Nors visi GO/Cu dangų UV-RS spektrai atsikartoja panašiai,

tačiau GO/Cu-1 dangos spektro signalo intensyvumas yra mažiausias iš visų. Tam įtakos turėjo plonas dangos paviršius. GO/Cu-3 ir GO/Cu-5 dangų spektrai tarpusavyje persidengia dėl skirtingo GO lakštų kiekio ant jų paviršiaus.

Elektroforeziškai nusodintų GO/Cu dangų paviršiaus struktūros ir morfologijos tyrimui buvo taikomas skenuojantis elektroninis mikroskopas. Matuojant GO/Cu dangų paviršių SEM metodu buvo stebimas antrinių elektronų (t. y. iš tiriamosios medžiagos paviršiaus išmušami elektronai) sukuriamas vaizdas. Šis metodas puikiai tinka laidžių medžiagų, pavyzdžiui, įvairių metalų, tokių kaip Cu ir jų darinių, paviršiaus morfologiniams tyrimams.

Visų pirma, norint suprasti ir palyginti GO/Cu dangų morfologines savybes, svarbu žinoti, kaip atrodo jų pagrindas. Cu elektrodo paviršiaus vaizdas pateiktas prie 100 ir 2000 kartų didinimo (žr. 16 paveikslą).

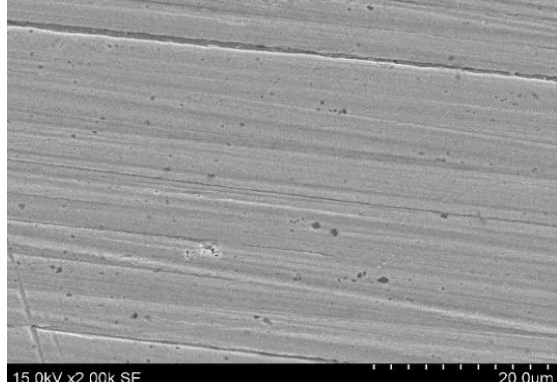
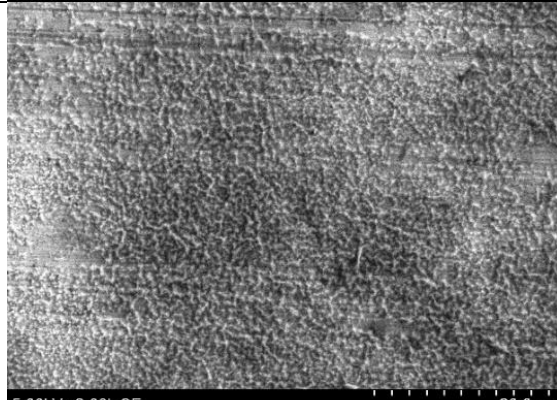
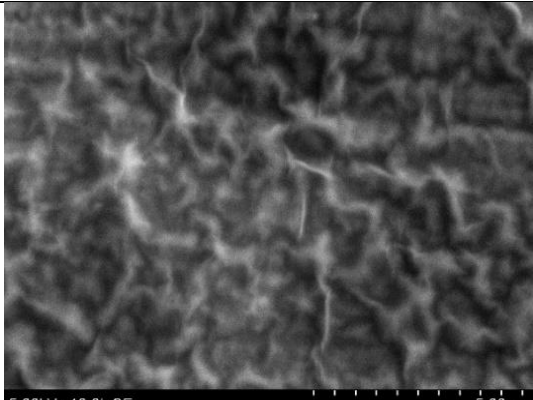
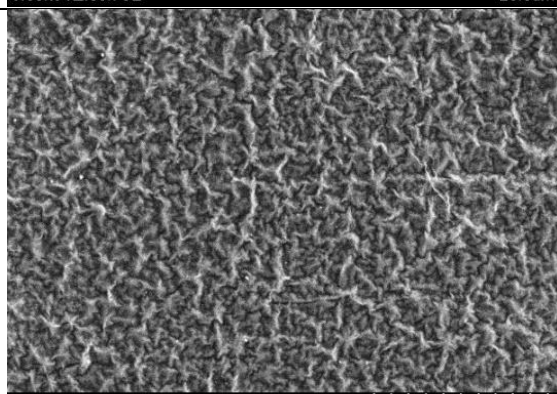
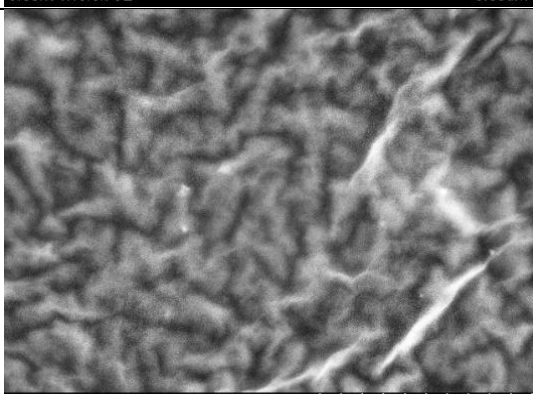
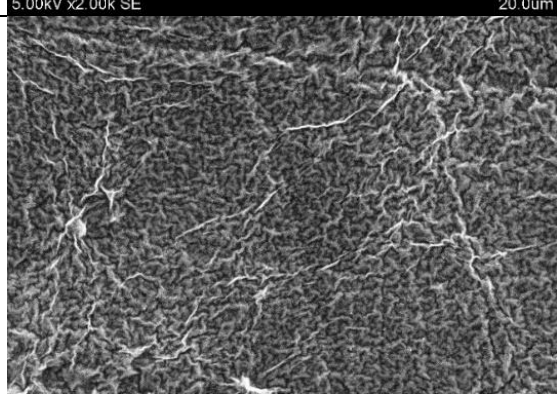
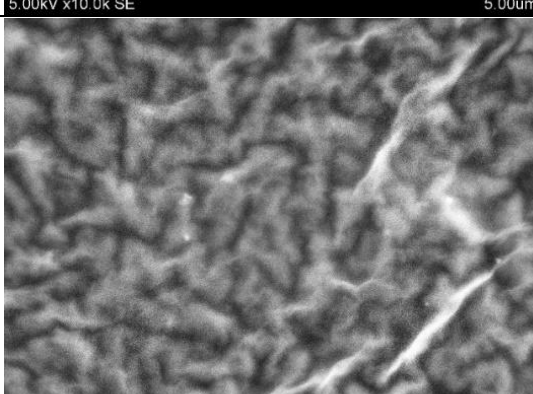


16 pav. Cu elektrodo paviršiaus SEM nuotraukos vaizdas prie a) 100 kartų didinimo, b) 2000 kartų didinimo

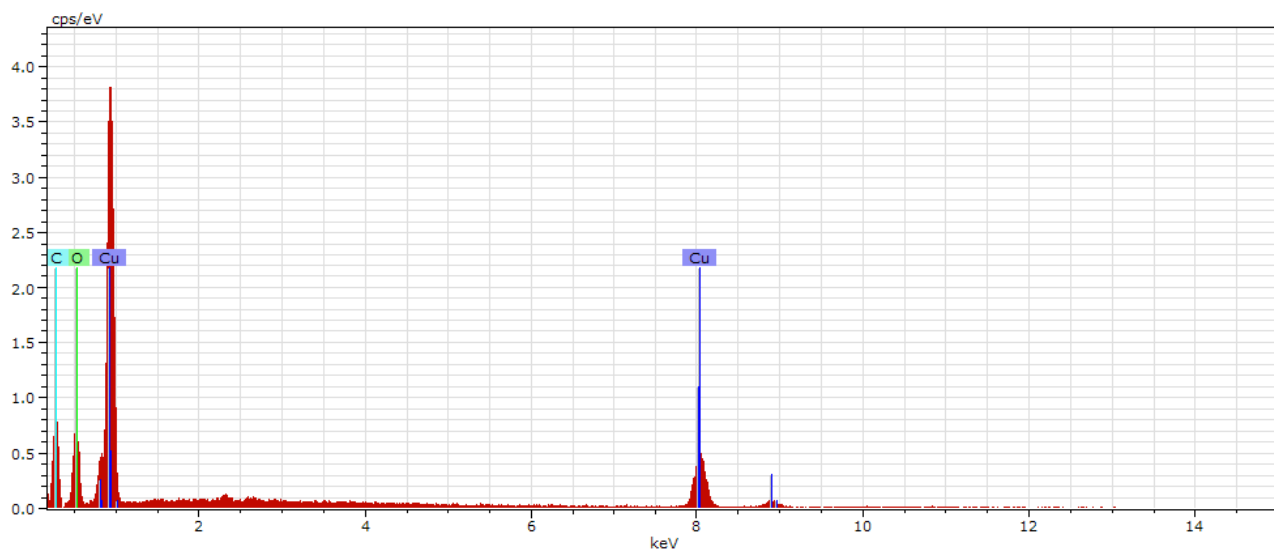
16 paveiksle vaizduojamas Cu pagrindas yra tvarkingas ir lygus, su tam tikrais smulkiais rėžiais dėl mechaninio poveikio apdorojant metalo paviršių. Pirma, šio Cu elektrodo SEM nuotraukų vaizdas buvo gautas taikant 15 kV darbinę įtampą. Vėliau, tiriant GO/Cu dangų morfologiją darbinė įtampa buvo sumažinama iki 5 kV, norint išgauti geresnės kokybės SEM nuotraukų vaizdus.

5 lentelėje pateiktos elektroforeziškai ($c(GO) = 5 \text{ mM}$, $U = 10 \text{ V}$, $t = 1\text{--}5 \text{ min.}$) nusodintų GO/Cu dangų SEM analizės nuotraukos. Jose matyti, kad GO/Cu dangos yra sudėtingos struktūros, kurią sudarantys struktūriniai blokai – 2-D GO lakštai. Šiems lakštams yra būdingas įvairaus dydžio netvarkingas išsidėstymas. Visa tai, lemia šiurkšnią GO struktūrą, kuri savaime padidina bendrą paviršiaus plotą ir energiją. Šiuo atveju taikant nuolatinę 10 V įtampą ir ilginant nusodinimo trukmę yra matyti kaip keičiasi, t. y. auga dangos storis ir didėja paviršiaus plotas. Tolygiausios ir kokybiškiausios GO/Cu dangos gautos esant šiom elektroforezinio nusodinimo sąlygom: $c(GO) = 5 \text{ mM}$, $U = 10 \text{ V}$, $t = 5 \text{ min.}$

5 lentelė. Elektroforeziškai nusodintų GO/Cu dangų SEM nuotraukų vaizdas

Nusodinimo trukmė	SEM nuotraukų didinimas	
	2000 kartų	10000 kartų
0 min		
1 min		
3 min		
5 min		

GO/Cu dangų lokali elementinė sudėtis nustatyta kartu su SEM eksploatuojamu energijos dispersijos spektroskopu (EDS). GO/Cu dangų EDS spektrai buvo gauti naudojant 5 mm darbinį atstumą ir taikant 5 kV darbinę įtampą. 17 paveiksle vaizduojamas GO/Cu-5 dangos elementinės sudėties spektras, o 6 lentelėje visų elektroforeziškai nusodintų GO/Cu dangų elementinė sudėtis.



17 pav. Elektroforeziškai nusodinto GO (GO/Cu-5) ant Cu elektrodo paviršiaus elementinė sudėtis.

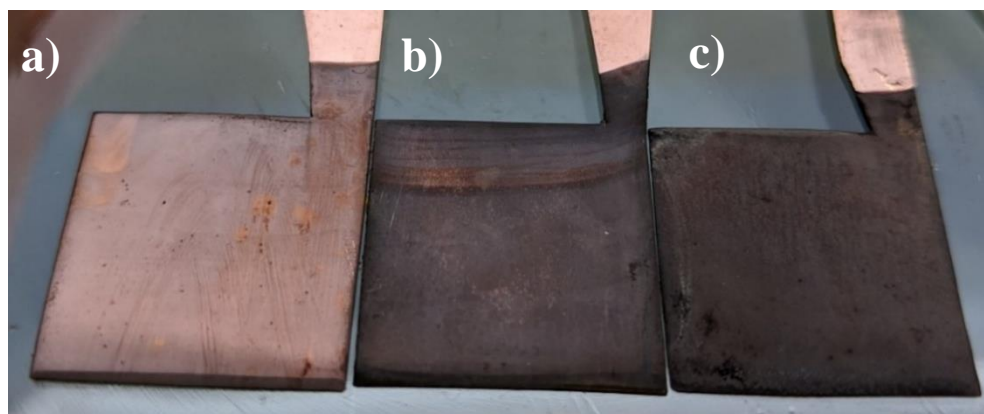
6 lentelė. Elektroforeziškai nusodintų GO/Cu dangų paviršiaus elementinė sudėtis

Dangos	O, at. %	C, at. %	Cu, at. %
GO/Cu-1	13,2	31,4	55,3
GO/Cu-3	18,6	31,2	50,2
GO/Cu-5	21,4	32,2	46,4

Remiantis GO/Cu dangų EDS duomenimis yra matyti, kad ilgėjant nusodinimo trukmei GO/Cu dangos paviršiuje atitinkamai padidėja deguonies atominė koncentracija ir sumažėja vario atominės koncentracija. Tuo tarpu anglies atominė koncentracija išlieka beveik pastovi. Tai greičiausiai susiję su tuo, kad ilgėjant anodinio EFN trukmei vyksta Cu elektrodo paviršiaus oksidacija. Be to, per 1 ir 2 min. nusodintose GO/Cu dangose išmatuotų anglies ir deguonies atominių koncentracijų santykis įrodo, jog grafeno okside C/O atominis santykis apytiksliai lygus 2:1.

3.1.2. Elektroforeziškai nusodintų GO-Ag/Cu dangų morfologija, struktūra ir optinės savybės

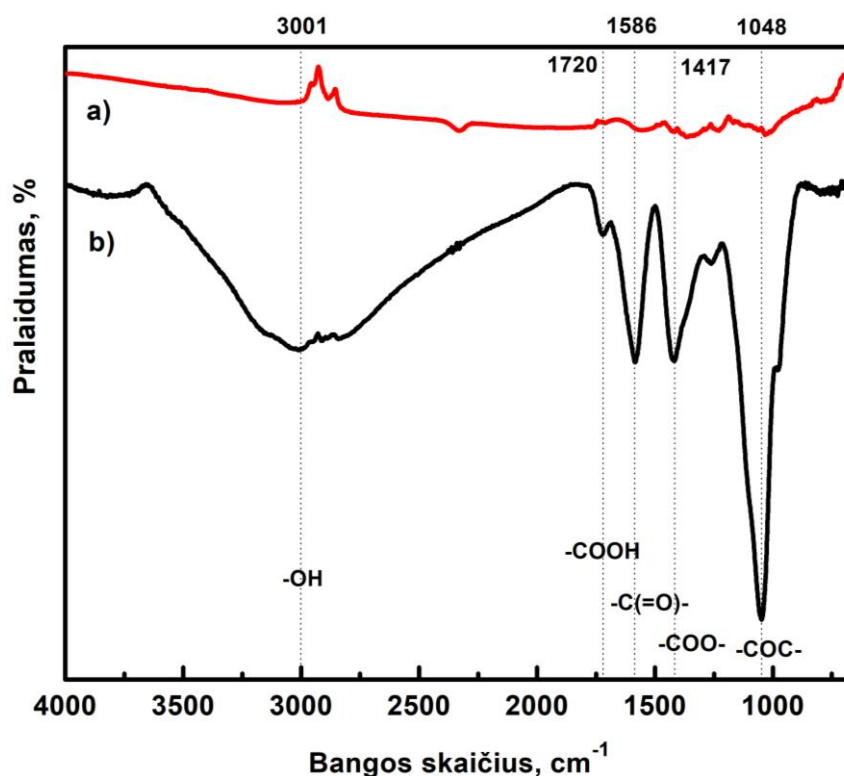
GO-Ag/Cu nanokompozito dangų bendras paviršiaus plotas ir katalizinis aktyvumas buvo padidintas elektroforezinio nusodinimo metu prijungiant Ag nanodaleles. GO-Ag⁺ vandeninis koloidinis tirpalas, kaip ir GO vandeninis tirpalas, pasižymėjo dideliu stabilumu ir puikiu disperguojamumu. Elektroforeziškai nusodintos GO-Ag/Cu nanokompozito dangos buvo gautos esant pastoviai 2 V įtampai, 1 min. nusodinimo trukmei ir skirtingai $c(GO) = c(Ag^+)$ koncentracijai koloidiniame tirpale (žr. 18 paveikslą).



18 pav. Elektroforeziškai ($U = 2 \text{ V}$, $t = 1 \text{ min.}$) nusodintų GO-Ag/Cu dangų išvaizda, kai $c(\text{GO}) = c(\text{Ag}^+)$: a) 1,25 mM; b) 2,5 mM; c) 5,0 mM

18 paveiksle akivaizdžiai matyti, kad didėjant $c(\text{GO}) = c(\text{Ag}^+)$ koncentracijai koloide, dangos spalva tamsėja, kas rodo, jog atitinkamai nusodinama storesnė danga. Taip pat GO-Ag nanokompozitas pasižymėjo gera adhezija su Cu pagrindu, nes po EFN proceso nusodintas GO-Ag/Cu dangas praplovus tekančia vandens srove, jų kokybė nepakito. GO-Ag/Cu dangos pasižymėjo GO būdinga tamsiai ruda spalva, su savitu blizgiai pilkšvu atspalviu. Tokią dangų išvaizdą nulėmė Ag nanodalelės. Buvo pastebėta, kad atlikus elektroforezinio nusodinimo procesą GO-Ag⁺ koloidinis tirpalas išliko stabilus ir nesiaglomeravo taip, kaip buvo stebima vandeninio GO tirpalo atveju.

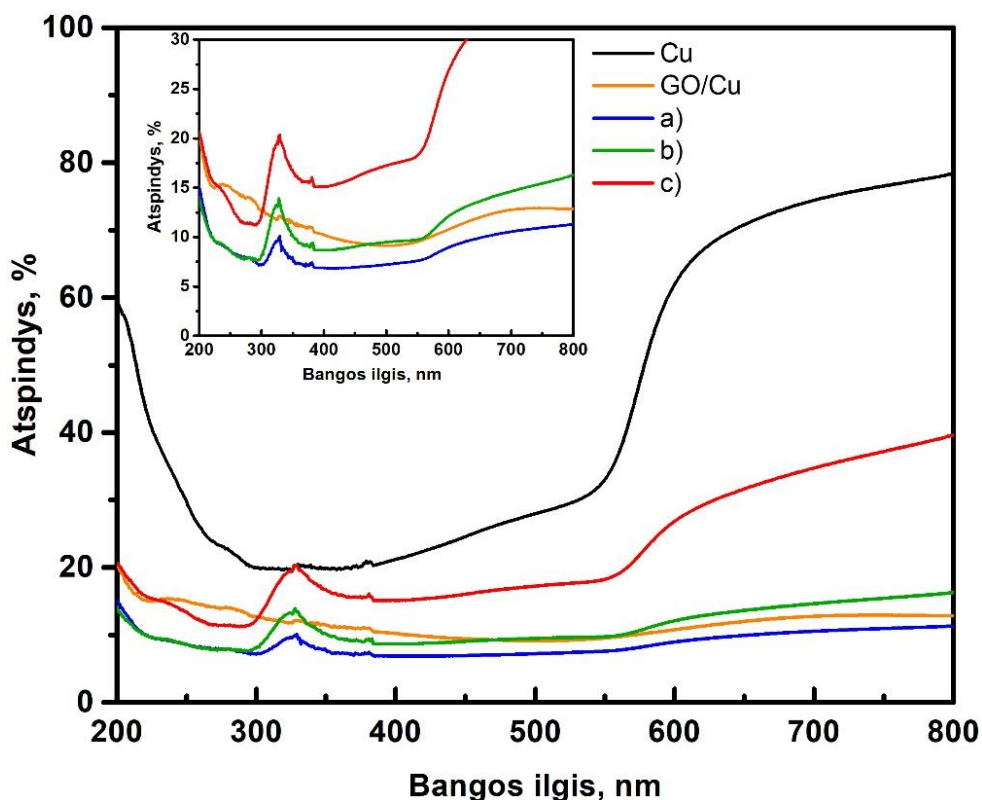
Elektroforeziškai nusodinta GO-Ag/Cu nanokompozito danga buvo tirta atliekant FTIR spektrometrinę analizę ir palyginant jos FTIR spektrus su GO/Cu dangos FTIR spektru (žr. 19 paveikslą).



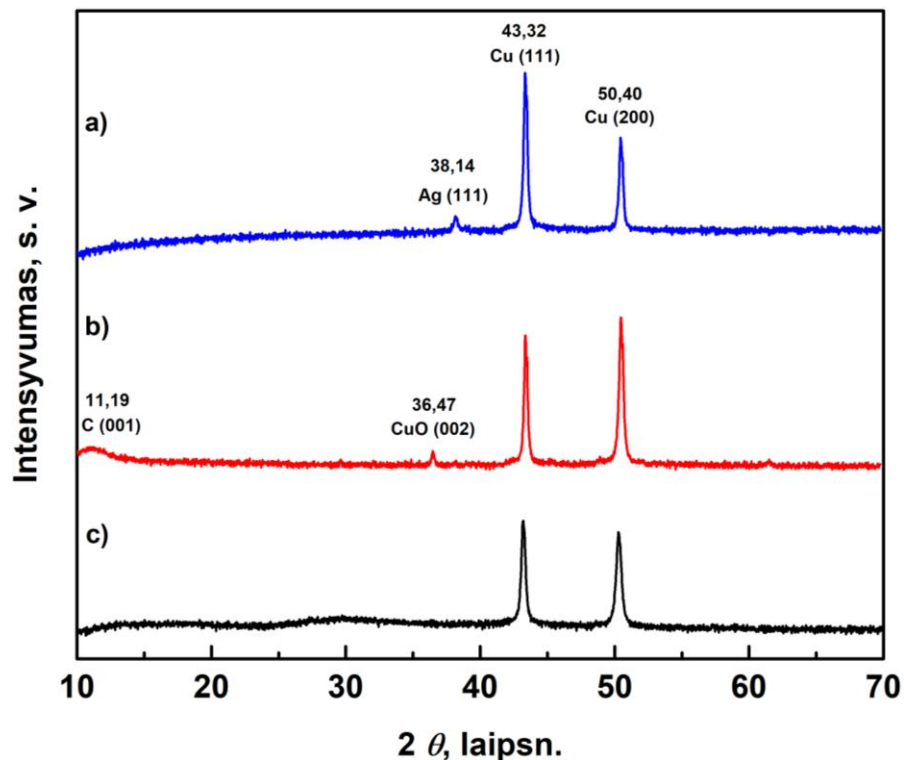
19 pav. Elektroforeziškai nusodintų GO-Ag/Cu nanokompozito ir GO/Cu dangų FTIR spektrai, užrašyti 4000-650 cm^{-1} bangos skaičių intervale. EFN sąlygos: a) GO-Ag/Cu ($c(\text{GO}) = c(\text{Ag}^+) = 5,0 \text{ mM}$, $U = 2 \text{ V}$, $t = 1 \text{ min.}$); b) GO/Cu ($c(\text{GO}) = 5 \text{ mM}$, $U = 10 \text{ V}$, $t = 5 \text{ min.}$)

19 paveiksle galima įžvelgti, kad GO-Ag/Cu ir GO/Cu dangų FTIR spektrai turi esminių skirtumų. Jau žinoma, kad GO/Cu (19 pav. a) danga pasižymi dideliu kiekiu deguonies turinčių funkcinių grupių, tačiau GO-Ag/Cu (19 pav. b) dangos FTIR spektre yra matyti, kad GO būdingų funkcinių grupių smailių intensyvumas yra stipriai sumažėjęs ar visai išnykęs. Tai galima paaiškinti, kad elektroforeziškai nusodinant GO-Ag kompozitą ant Cu pagrindo, GO lakštams būdingos funkcinės grupės (daugiausiai karboksi-) elektrostatiškai sąveikavo su Ag^+ katijonais. Vėliau GO nanolakštai dalinai redukovosi ant jų susiformavus Ag nanodalelėms. Tačiau, ši GO dalinė redukcija sugrąžino jam elektrinio laidumo savybes [29, 53].

Atlikus GO-Ag/Cu dangų UV-RS spektrometrinę analizę gauti spektrai (žr. 20 pav. a–c) identišškai atsikartojo. Skyrėsi tik spektrų signalo intensyvumas, kuris priklausė nuo GO-Ag⁺ koloido koncentracijos. UV-RS spektroskopija parodė, jog GO/Cu ir GO-Ag/Cu dangoms, palyginus su Cu pagrindu, būdingas mažesnis ultravioletinės ir regimosios šviesos difuzinis atspindys. Taip pat GO-Ag/Cu dangų UV-RS spektrams būdingas nedidelis ir siauras šviesos atspindys 300–350 nm bangos ilgių intervale. Pastarasis galėjo pasireikšti dėl Ag nanodalelių paviršiaus plazmoninio rezonanso reiškinių. Esant Ag nanodalelėmis vandeniniame tirpale šviesos absorbcijos spektre dažniausiai stebima smaile esant ~400 nm bangos ilgiu. Smailė, kurios maksimumas yra ties 402 nm, įprastai nurodo 10 nm ar mažesnio diametro sferinės formos Ag nanodaleles [29]. Tuo tarpu atliekant UV-RS spektrometrinius matavimus ore, dėl Ag nanodalelių plazmoninio rezonanso stebima atspindžio smailė yra pasislinkusi į trumpesnių bangų pusę. UV-RS spektroskopija taip pat suteikia informacijos apie nanodalelių struktūrines savybes. Paprastai atspindžio smailės padėtis taip pat priklauso nuo Ag nanodalelių dydžio, t. y. kuo yra mažesnis Ag nanodalelės, tuo maksimumas yra labiau pasislinkęs į trumpesnių bangų pusę.



20 pav. Elektroforeziškai ($U = 2 \text{ V}$, $t = 1 \text{ min.}$) nusodintų GO-Ag/Cu nanokompozito dangų UV-RS spektrai, užrašyti 200–800 nm bangos ilgių intervale, kai $c(GO) = c(Ag^+)$: a) 5,0mM, b) 2,5 mM ir c) 1,25 mM. Palyginimui pateikti GO/Cu dangos ir Cu pagrindo UV-RS spektrai



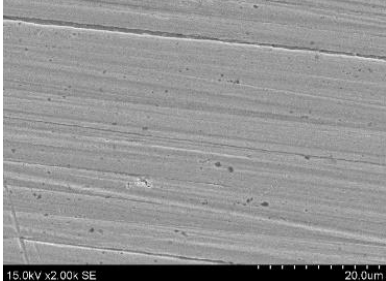
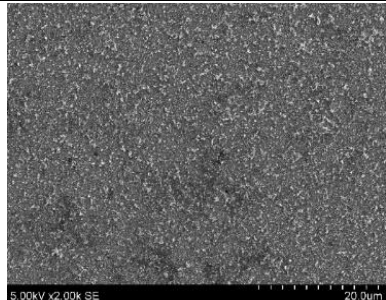
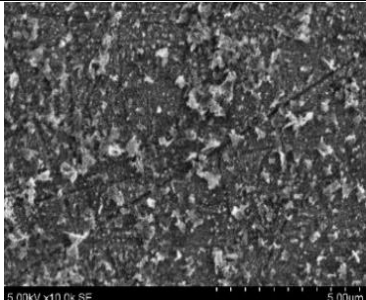
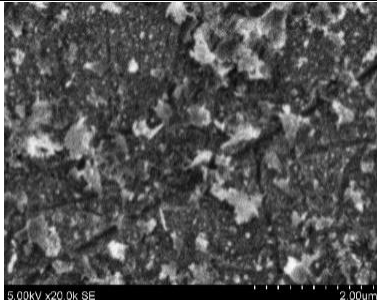
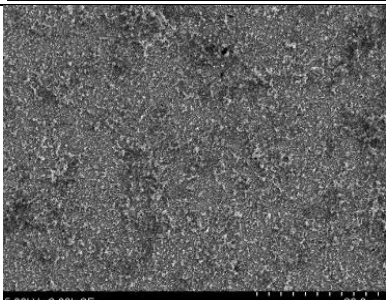
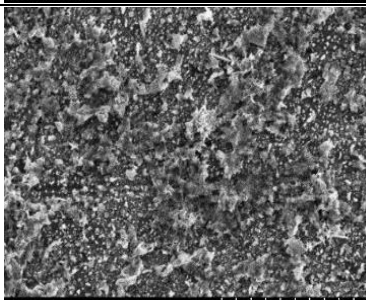
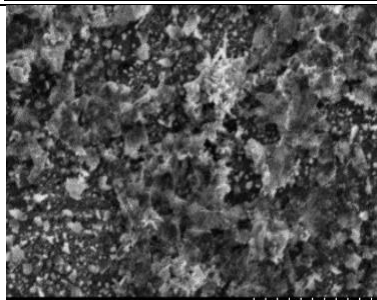
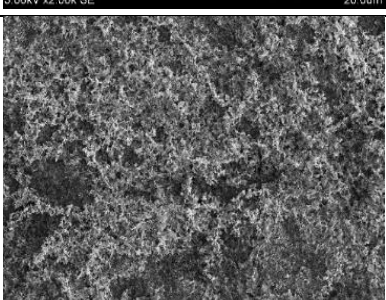
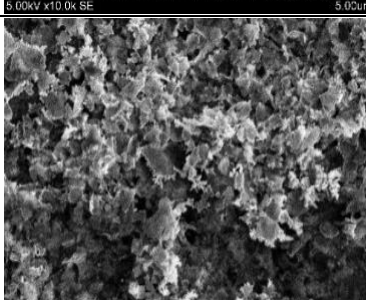
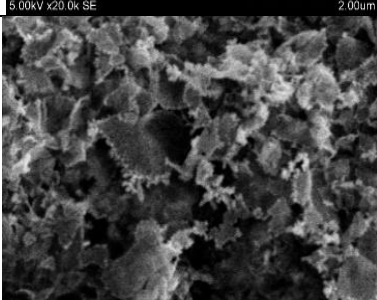
21 pav. Elektroforeziškai nudodintų dangų rentgeno spindulių difraktogramos: a) GO-Ag/Cu, b) GO/Cu ir c) Cu pagrindo

Atlikus RSD analizę Cu pagrindo rentgeno spindulių difraktogramoje (21 pav. c kreivė) identifikuotos dvi Cu fazės, kai $2\theta = 43,32^\circ$ (111) ir $2\theta = 50,40^\circ$ (200) [54]. Šių difrakcinių fazių smailės panašiu intensyvumo santykiu taip pat atsikartojo ir GO-Ag/Cu, GO/Cu dangų rentgeno spindulių difraktogramose (20 pav. a ir b kreivės). RSD analizės metu GO/Cu dangoje (21 pav. b kreivė) buvo identifikuotos dvi naujos mažo intensyvumo difrakcijos smailės ties $2\theta = 11,19^\circ$ ir $2\theta = 36,47^\circ$. Remiantis moksline literatūra yra daroma prielaida, kad pirmasis difrakcijos kampas nurodo GO būdingą C(001) fazės, o antrasis CuO(002) fazės buvimą (pastaroji greičiausiai susidarė dėl Cu pagrindo oksidacijos).

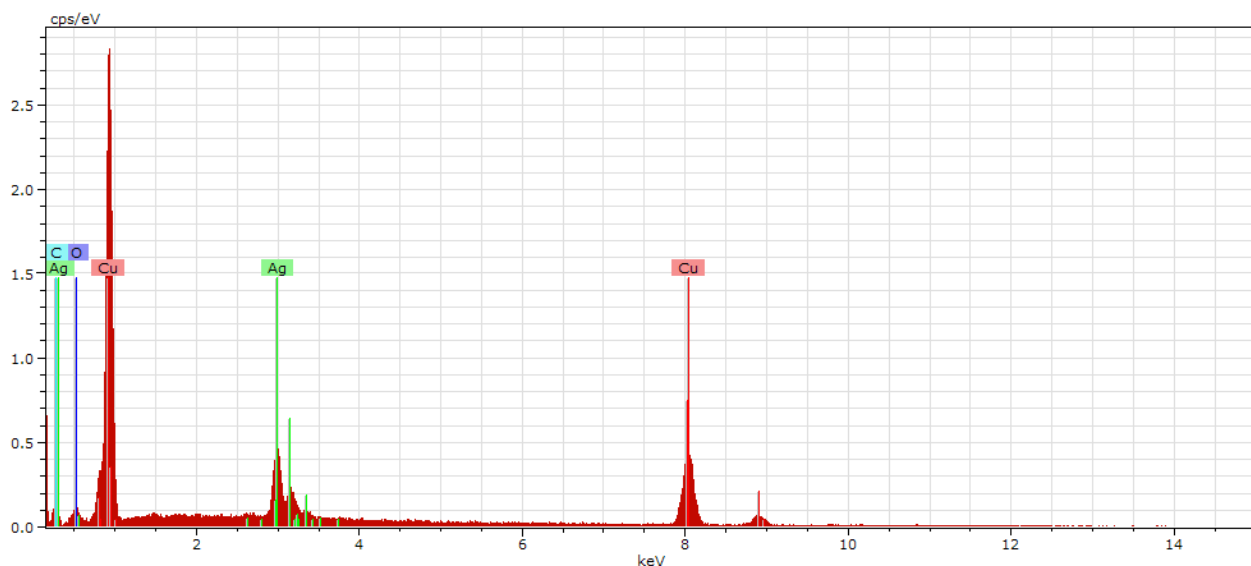
Įprastai atliekant polikristalinio Ag ar jo dangų RSD analizę gaunama difraktograma, kuriai būdingos keturios difrakcijos smailės, kai $2\theta = 38,1^\circ, 44,2^\circ, 64,4^\circ$ ir $77,3^\circ$ atitinkamai priskiriamos (111), (200), (220), (311) Ag difrakcinėms plokštumoms (JCPDS kortelės nr. 89-3722) [8]. GO-Ag/Cu dangos rentgeno spindulių difraktogramoje (21 pav. a kreivė) identifikuota vienintelė Ag(111) fazė, kuriai būdinga intensyviausia difrakcinė smailė ties $2\theta = 38,14^\circ$. Tai įrodo, kad Ag nanodalelės EFN metu susiformavusios ant GO paviršiaus yra kristalinės prigimties. Pastebėta, kad GO-Ag/Cu dangos rentgeno spindulių difraktogramoje (21 pav. a kreivė) nėra identifikuota GO ir rGO būdingų grafitinės anglies kristalografinių plokštumų. Galima daryti prielaidą, kad tam įtakos turėjo per plonas GO-Ag/Cu dangos paviršius.

7 lentelėje pateiktos elektroforeziškai ($c(GO) = c(Ag^+) = 1,25\text{--}5\text{ mM}$, $U = 2\text{ V}$, $t = 1\text{ min.}$) nusodintų GO-Ag/Cu dangų SEM analizės nuotraukos. Jose matyti, kad GO-Ag/Cu dangos pasižymi kitokia paviršiaus morfologija nei GO/Cu dangų atveju. GO-Ag/Cu dangoms, kaip ir GO/Cu buvo būdingas netvarkingas įvairaus dydžio GO lakštų išsidėstymas. GO-Ag/Cu dangos atveju Ag nanodalelės buvo pasklidusios visame GO lakštų paviršiaus plote. Taip pat pastebėti ant GO lakštų briaunų esantys ir dendritines struktūras primenantys Ag nanodalelių aglomeratai.

7 lentelė. Elektroforeziškai nusodintų GO-Ag/Cu kompozito dangų SEM nuotraukos

$c(GO) = c(Ag^+)$, mM	SEM nuotraukų didinimas		
	2000 kartų	10000 kartų	20000 kartų
Cu			
1,25			
2,5			
5,0			

GO-Ag/Cu dangų lokali elementinė sudėtis bei atomų pasiskirstymo žemėlapiai paviršiaus plote nustatyti kartu su SEM eksploatuojamu energijos dispersijos spektroskopu. GO-Ag/Cu dangų EDS spektrai buvo gauti naudojant 5 mm darbinį atstumą ir taikant 5 kV darbinę įtampą. 22 paveiksle vaizduojamas GO-Ag/Cu dangos elementinės sudėties spektras, o 8 lentelėje visų elektroforeziškai nusodintų GO-Ag/Cu dangų elementinė sudėtis.



22 pav. Elektroforeziškai ($c(GO) = c(Ag^+) = 5,0$ mM, $U = 2$ V, $t = 1$ min.) nusodintos GO-Ag/Cu kompozito dangos paviršiaus elementinė sudėtis

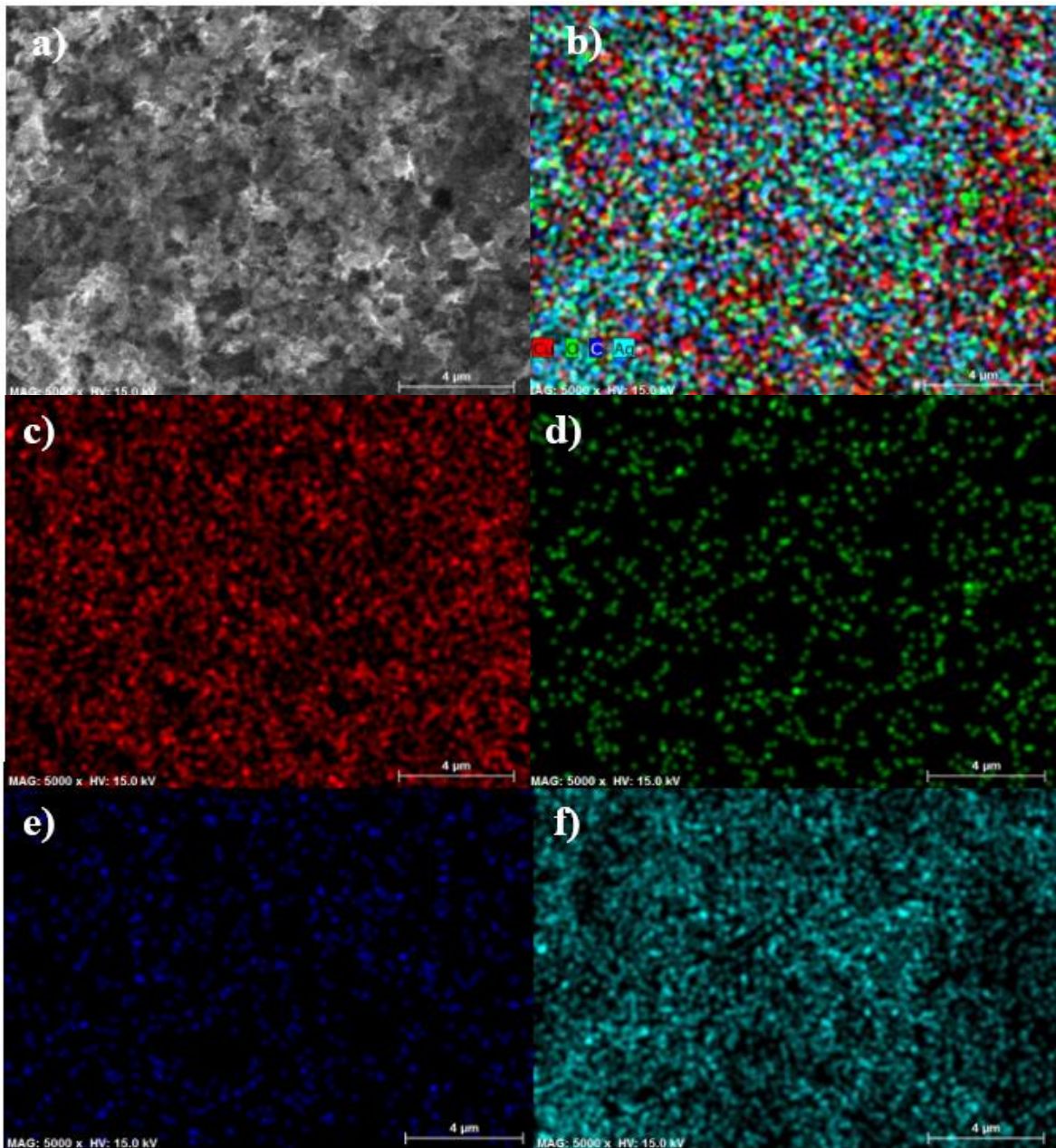
8 lentelė. Elektroforeziškai nusodintų GO-Ag/Cu kompozito dangų paviršiaus elementinė sudėtis

GO-Ag/Cu dangos, kai $c(GO) = c(Ag^+)$, mM	O, at. %	C, at. %	Ag, at. %	Cu, at. %
1,25	2,4	9,3	1,9	86,4
2,5	3,2	11,9	3,5	81,4
5	6,7	9,1	7,3	76,9

Remiantis GO-Ag/Cu dangų EDS duomenimis yra matyti, kad didžiąją jų sudėtį apytiksliai sudarė Cu, t. y. pats paviršius. Pastebėta, jog didėjant GO-Ag⁺ koloido koncentracijai, dangos paviršiuje padidėja sidabro bei deguonies kiekis, o anglies kiekis išlieka beveik pastovus.

GO-Ag/Cu dangų atomų pasiskirstymo žemėlapiai (žr. 23 paveikslą) buvo naudojami ištirti O, C, Ag elementų pasiskirstymo vienodumą mišrioje GO-Ag/Cu dangose.

Taigi, galima teigti, jog GO-Ag kompozitas sėkmingai nusėdo ant Cu pagrindo, kuriame GO lakštai buvo dalinai redukuoti. Šiuo atveju taikant nuolatinę 2 V įtampą ir didinant GO-Ag⁺ koloido koncentraciją yra matyti kaip keičiasi, t. y. auga dangos storis ir didėja paviršiaus plotas. Tolygiausios ir kokybiškiausios GO-Ag/Cu dangos gautos esant šiom elektroforezinio nusodinimo sąlygom: ($c(GO) = c(Ag^+) = 5,0$ mM, $U = 2$ V, $t = 1$ min.).



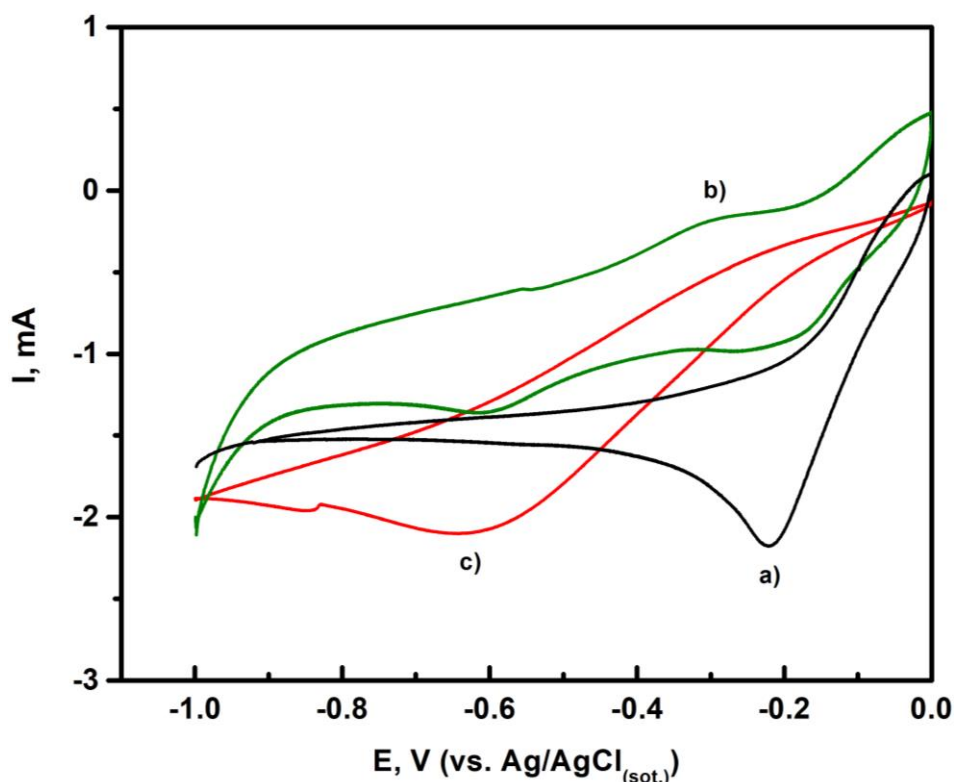
23 pav. Elektroforeziškai ($c(\text{GO}) = c(\text{Ag}^+) = 5,0 \text{ mM}$, $U = 2 \text{ V}$, $t = 1 \text{ min.}$) nusodintos GO-Ag/Cu kompozito dangos atomų pasiskirstymo žemėlapis, kai a) GO-Ag/Cu dangos SEM nuotrauka, b) mišrus GO-Ag/Cu dangos atomų pasiskirstymo žemėlapis, c) Cu, d) O, e) C ir f) Ag

3.2. GO/Cu ir GO-Ag/Cu dangų elektrocheminiai tyrimai

GO/Cu ir GO-Ag/Cu dangų elektrokatalizinio aktyvumo vykdant elektrocheminę H_2O_2 redukciją tyrimai buvo atliekami nemaišomame ir maišomame 0,1 M koncentracijos kalio fosfato buferiniame tirpale (FBT, $\text{pH} = 7$) taikant ciklinę voltamperometriją ir chronoamperometriją.

3.2.1. GO/Cu ir GO-Ag/Cu dangų elektrokatalizinis aktyvumas

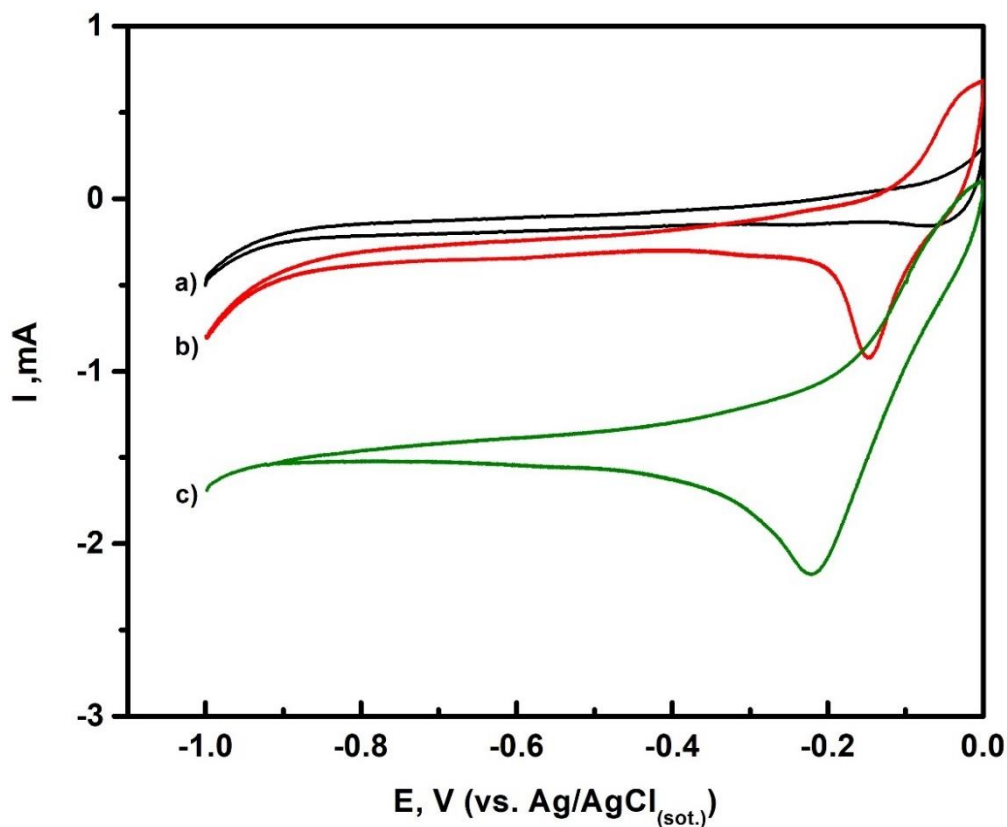
24 paveiksle vaizduojamas skirtingų darbinių elektrodų (GO-Ag/Cu, GO/Cu ir Ag) ciklinis voltamperometrinis (CV) atsakas 0,1 M FBT ($\text{pH} = 7$) esant 10 mM H_2O_2 tirpalo koncentracijai. Svarbu paminėti, kad Cu (pagrindo) elektrodas neturėjo reikšmingo elektrokatalizinio aktyvumo vykdant elektrocheminę H_2O_2 redukciją, palyginus su kitais ištirtais elektrodais.



24 pav. Ciklinės voltamperogramos, užrašytos 15 min. N₂ dujomis deaeruoatame 0,1 M FBT (pH = 7) su 10 mM H₂O₂ koncentracijos priedu, naudojant skirtingus darbinius elektrodus: a) GO-Ag/Cu; b) GO/Cu ir c) polikristalinis Ag. Potencialo sklaidimo greitis buvo 20 mV/s

GO-Ag/Cu elektrodo ciklinėje voltamperogramoje (24 pav. a kreivė) pastebima ant katodo vykstanti elektrocheminė H₂O₂ redukcijos reakcija. GO-Ag/Cu elektrodui būdingas siauras ir intensyvus redukcijos signalas, aptinkamas ties -0,22 V potencialu. Šis potencialas yra būdingas ir GO/Cu elektrodui, tačiau ciklinėje voltamperogramoje (24 pav. b kreivė) matyti, daug mažesnis ir platesnis redukcijos signalas nei GO-Ag/Cu elektrodo atveju. Tai sąlygoja GO/Cu elektrodo silpnesnį elektrokatalizinį aktyvumą lyginant su GO-Ag/Cu elektrodu. Būtent didesnę GO-Ag/Cu elektrodo katalizinę srovę daugiausiai nulemia ant jo paviršiaus esantis didelis kiekis smulkių Ag nanodalelių. Šių nanodalelių paviršiaus ir tūrio santykis sukūrė dar didesnę bendrą paviršiaus plotą, kuris suteikė dar geresnį kontaktą su H₂O₂. Polikristalinio Ag elektrodo ciklinė voltamperograma (24 pav. c kreivė) tik patvirtina, kad sidabru būdingos geros elektrokatalizinės savybės vykstant elektrocheminei H₂O₂ redukcijai. Šio Ag elektrodo elektrokatalizinis aktyvumas yra beveik toks pat kaip ir GO-Ag/Cu elektrodo atveju, tačiau redukcijos signalas yra žymiai platesnis bei labiau pasistūmęs į neigiamesnių potencialų pusę, ties -0,62 V [41]. Galima teigti, kad pavieniai GO nanolakštai nėra tokie elektrokataliziškai aktyvūs, kaip esant ant jų nusodintoms Ag nanodalelėms. Tačiau Ag nanodalelių nusodinimas ant GO turi įtakos nemažam redukcijos smailės poslinkiui į teigiamesnę potencialo pusę. Dėl to GO-Ag/Cu elektrodas, gali būti panaudotas ne tik elektrocheminei H₂O₂ redukcijai, bet ir O₂ redukcijai tokiose energijos virsmų sistemose, kaip kuro elementuose ar metalo-O₂ baterijose.

25 paveiksle pavaizduotos GO-Ag/Cu elektrodo ciklinės voltamperogramos, užrašytos 0,1 M FBT (pH = 7) esant skirtingai H₂O₂ koncentracijai. Dearuotame fosfatiniame buferiniame tirpale, neturinčiame H₂O₂, užrašytoje GO-Ag/Cu elektrodo ciklinėje voltamperogramoje nėra stebimos redukcijos smailės (25 pav. a kreivė).

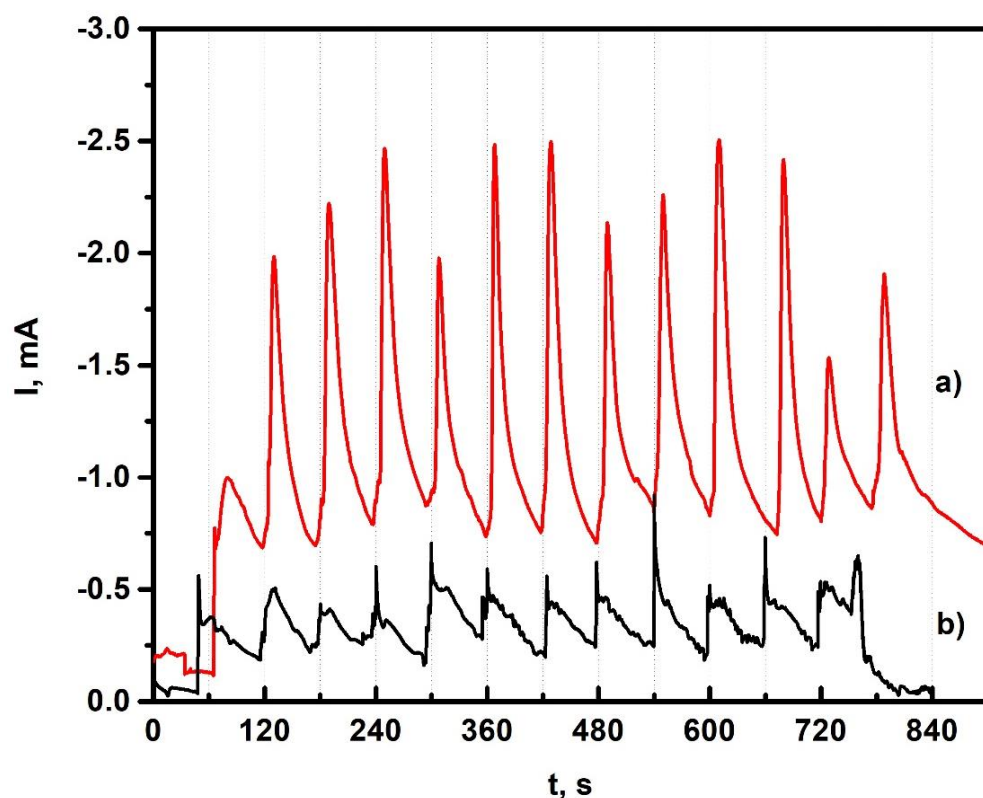


25 pav. GO-Ag/Cu elektrodo ciklinės voltamperogramos, užrašytos 15 min. N₂ dujomis deaeruatame 0,1 M FBT (pH = 7), kai H₂O₂ koncentracija: a) 0 mM; b) 1 mM ir c) 10 mM. Potencialo skleidimo greitis buvo 20 mV/s

Tačiau, buferiniame tirpale su 1 mM ir 10 mM H₂O₂ (25 pav. b ir c kreivės) užrašytose GO-Ag/Cu elektrodo ciklinėse voltamperogramos išryškėjo H₂O₂ redukcijai būdingos smailės ties -0,22 V potencialu. Šių vandenilio peroksido redukcijos ant GO-Ag/Cu elektrodo smailių intensyvumas tiesiogiai priklauso nuo tirpale didėjančios jo koncentracijos. Taigi, atsižvelgiant į GO-Ag/Cu elektrodo elektrokatalizinio aktyvumo rezultatus, tolimesni elektrocheminiai H₂O₂ nustatymo tyrimai buvo atliekami esant -0,22 V potencialui.

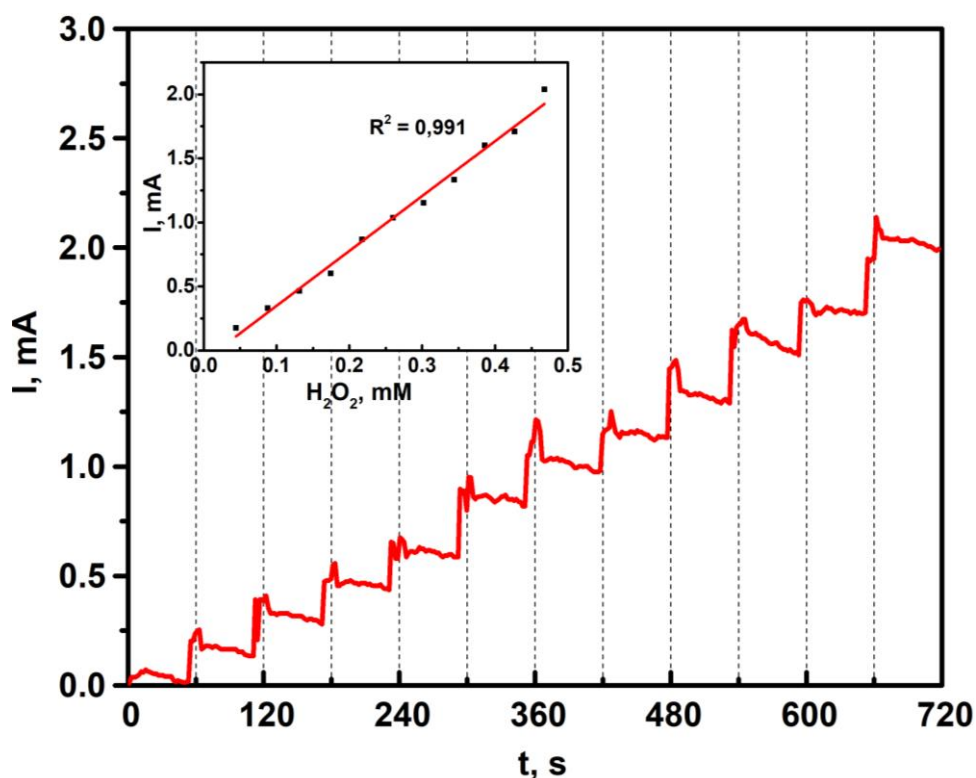
3.2.2. Elektrocheminis H₂O₂ nustatymas

Užrašant darbinių GO-Ag/Cu ir GO/Cu elektrodų chronoamperometrines kreives esant -0,22 V potencialui, į nemaišomą 0,1 M FBT (pH = 7) periodiškai, kas 60 s, su mikrošvirkštu per polivinilchlorido kapiliarą prie pat elektrodo paviršiaus buvo įleidžiama po 0,2 ml 0,011 M H₂O₂ tirpalo. Nustatyta, kad abiem elektrodams buvo būdingas pastovus ir greitas chronoamperometrinis atsakas, trunkantis mažiau nei 3 s. Kai į FBT įlašinama maža H₂O₂ tirpalo porcija, redukcijos signalas staigiai pakyla iki tam tikros maksimalios srovės stiprio vertės, kuri palaipsniui krenta iki tol, kol prie pat elektrodo įleidžiama nauja 0,011 M H₂O₂ tirpalo porcija. Pastebėta, jog GO-Ag/Cu nanokompozito elektrodo chronoamperometriniams atsakui (26 pav. a kreivė) būdingos intensyvesnės ir siauresnės H₂O₂ redukcijos smailės nei GO/Cu elektrodo atveju (26 pav. b kreivė). Tai dar kartą patvirtina, kad Ag nanodalelės lemia elektrokatalizinį GO-Ag nanokompozito aktyvumą ir padidina H₂O₂ elektrocheminės redukcijos greitį.



26 pav. Chronoamperometrinės darbinių elektrodų: a) GO-Ag/Cu ir b) GO/Cu kreivės, užrašytos nemišomame 0,1 M FBT (pH = 7) esant -0,22 V potencialui (vs Ag/AgCl(sot.)), kai periodiškai kas 60 s į jį buvo pridedama po 0,2 ml 0,011 M H₂O₂ tirpalo

Elektrocheminis H₂O₂ koncentracijos nustatymas buvo atliekamas, užrašant GO-Ag/Cu elektrodo chronoamperogramą. Šiuo atveju jau į maišomą 0,1 M fosfatinį buferinį tirpalą (pH = 7) esant -0,22 V potencialui, periodiškai, kas 60 s, mikrošvirkštu buvo įšvirkščijama po 0,1 ml 0,011 M H₂O₂ tirpalo. Tai atitiko H₂O₂ koncentracijos padidėjimą FBT ~44 μM. 27 paveiksle vaizduojamas GO-Ag/Cu elektrodo chronoamperometrinis atsakas, kada į FBT periodiškai buvo įlašinama maža H₂O₂ tirpalo porcija. Tada redukcijos signalas staigiai pakyla iki tam tikros srovės stiprio vertės, kuri išlieka pastovi iki tol, kol pridedama nauja H₂O₂ tirpalo porcija. Greitas (< 3 s), pakopinis amperometrinis atsakas, aiškinamas tuo, kad GO-Ag nanokompozitas iš esmės padidino bendrą GO-Ag/Cu elektrodo paviršiaus plotą, o maišomas FBT padidino H₂O₂ pernašą prie elektrodo. 27 paveikslo vidiniame grafike vaizduojama srovės stiprio tiesinė priklausomybė nuo H₂O₂ koncentracijos. Nustatyta, kad GO-Ag/Cu nanokompozito elektrodui buvo būdingas linijinis amperometrinis ($R^2 = 0,991$) atsakas, kai H₂O₂ koncentracija neutraliame tirpale kito nuo 44 μM iki 468 μM, o mažiausia aptinkama H₂O₂ koncentracijos riba buvo lygi 30,9 μM (S/N = 3). Šio elektrocheminio jutiklio pagrindinių charakteristikų palyginimas su kitais jau paskelbtais moksliniais darbais ta pačia tematika yra pateikiamas 9 lentelėje. Iki šių dienų, H₂O₂ nustatymui buvo sukurta daugybė elektrocheminių jutiklių panaudojant Ag nanodalelėmis modifikuotus elektrodus ir kiekvienas iš šių jutiklių yra specifiškas bei turi tam tikrų privalumų bei trūkumų.



27 pav. GO-Ag/Cu nanokompozito elektrodo chronoamperometrinė kreivė, užrašyta maišomame 0,1 M FBT (pH = 7) esant -0,22 V potencialui (vs. Ag/AgCl_(sot.)), kai periodiškai kas 60 s į jį buvo pridedama 0,1 ml 0,011 M H₂O₂ tirpalo. Vidiniame grafike vaizduojama srovės tiesinė priklausomybė nuo H₂O₂ koncentracijos

9 lentelė. Įvairių elektrocheminių H₂O₂ jutiklių, juose panaudojant Ag nanodalelėmis modifikuotus elektrodus, pagrindinių charakteristikų palyginimas [8]

Elektrodas	Linijinis dinaminis intervalas, μM	Aptikimo riba, μM	Atsako laikas, s	Straipsnio nr.
Ag nanodalelės-GO/SAE	5–700	0,6	<5	[8]
rGO-Ag nanodalelės/SAE	10–70000	2,04	-	[55]
GO-Pd/SAE	10–10000	0,22	-	[56]
PDDA ¹ -rGO-Ag nanodalelės/SAE	100–41000	35	-	[57]
Ag nanodalelės-rGO/SAE	100–100000	31,3	<2	[58]
Ag nanodalelės-kolagenas/SAE	5–40600	0,7	-	[59]
Ag nanodalelės-DNA/SAE	2–2500	0,6	-	[60]
Ag nanodalelės-rGO/SAE	100–80000	7,1	<2	[61]
Ag nanodalelės-ZnO nanostryveliai/fluoru padengtas alavo oksido elektrodas	8–983	0,9	-	[62]
PQ11 ² -Ag nanodalelės/Au	100–110000	78	<5	[63]
Ag nanodalelės-attapulgitas/SAE	10–21	2,4	<2	[64]
GO-Ag/Cu	44–468	30,9	<3	Šis darbas

¹ poli(dialildimetilamonio chloridas).

² poli[(2-etildimetilamonioetil metakrilato etil sulfatas)-ko-(1-vinilpirolidonas)].

Išvados

1. Kokybiškos GO dangos elektroforeziškai nusodintos ant teigiamai poliarizuoto Cu elektrodo (anodo) iš 5 mM GO vandeninio tirpalo esant 10 V įtampai. Optimali nusodinimo trukmė 1–5 min. Kokybiškos GO-Ag nanokompozito dangos elektroforeziškai nusodintos ant neigiamai poliarizuoto Cu elektrodo (katodo), kai $c(GO) = c(Ag^+) = 5,0$ mM, o įtampa – 2 V. Optimali nusodinimo trukmė iki 1 min.
2. SEM analizė parodė, kad GO/Cu ir GO-Ag/Cu dangos yra sudėtingos 2-D struktūros. GO-Ag/Cu dangai, kaip ir GO/Cu buvo būdingas netvarkingas įvairaus dydžio GO lakštų išsidėstymas. GO-Ag/Cu dangos atveju pastebėti Ag nanodalelių aglomeratai ant GO lakštų briaunų. FTIR spektrai patvirtino, kad GO/Cu dangai būdingos deguonies turinčios funkcinės grupės, o GO-Ag/Cu dangos FTIR spektre šių grupių būdingosios smailės beveik išnyksta dėl dalinės GO redukcijos. RSD analizės metu GO/Cu dangoje identifikuotos C(001) ir CuO(002) fazės (pastaroji greičiausiai susidarė dėl Cu pagrindo oksidacijos), o GO-Ag/Cu dangoje identifikuota vienintelė Ag (111) fazė. UV-RS spektroskopija parodė, kad GO/Cu ir GO-Ag/Cu dangoms, palyginus su Cu pagrindu, būdingas mažesnis ultravioletinės ir regimosios šviesos difuzinis atspindys.
3. Nustatyta, kad elektroforeziškai nusodintai GO-Ag/Cu dangai būdingas stiprus GO nanolakštų ir Ag nanodalelių sinergetinis efektas. Dėl to žymiai padidėja GO-Ag nanokompozito dangos savitasis paviršius bei elektrokatalizinis aktyvumas vykdant elektrocheminę H₂O₂ redukciją. Pastebėta, kad GO-Ag/Cu elektrodas pasižymėjo greitu linijiniu amperometriniu ($R^2 = 0,991$) atsaku (< 3 s), kai H₂O₂ koncentracija neutraliame tirpale kito nuo 44 μM iki 468 μM. Mažiausia aptinkama H₂O₂ koncentracijos riba buvo lygi 30,9 μM, kai S/N = 3.

Literatūros sąrašas

1. PYUN Jeffrey. Graphene oxide as catalyst: application of carbon materials beyond nanotechnology. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50, 46–48.
2. PERROZZI F., S. Prezioso and L. Ottaviano. Graphene oxide: from fundamentals to applications. *Journal of Physics Condensed Matter.* 2015, 27, 1–21.
3. GEORKILAS Vasilios, et al. Functionalization of graphene: covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications. *Chemical Reviews.* 2012, 112, 6156–6214.
4. MA Yifei, et al. Electrophoretic deposition of graphene-based materials: A review of materials and their applications. *J Materiomics.* 2018, 4, 108–120.
5. GONZALEZ Zoraida, et al. Outstanding electrochemical performance of a graphene-modified graphite felt for vanadium redox flow battery application. *Journal of Power Sources.* 2017, 338, 155–162.
6. BOCCACCINI A.R et al. Quantitative evaluation of electrophoretic deposition kinetics of graphene oxide. *Carbon.* 2014, 67, 656–661.
7. DIBA Mani, et al. Electrophoretic deposition of graphene-related materials: A review of the fundamentals. *Progress in Materials Science.* 2016, 82, 83–117.
8. CHEKIN F., S. Bagheri and Bee S., and S.B.A. Hamid. Green synthesis of Ag nanoparticles by *Callicarpa Maingayi*: Characterization and it's application with graphene oxide for enzymeless hydrogen peroxide detection. *Journal of the Chinese chemical society.* 2014, 61, 631–637.
9. HWANG M., et al. Cathodic electrophoretic deposition (EPD) of phenylenediamine-modified graphene oxide (GO) for anti-corrosion protection of metal surfaces. *Carbon.* 2018, 142, 68–77.
10. CHAVEZ-VALDEZ A., M.S.P Shaffer and A.R. Boccaccini. Applications of graphene electrophoretic deposition. A Review. *The Journal of Physical Chemistry B.* 2013, 117 (6), 1502–1515.
11. RUOFF R. S., et al. Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications. *Adv. Mater.* 2010, 22 (35), 3906–3924.
12. DONG Liang-Xu and Q. Chen. Properties, synthesis, and characterization of graphene. *Front. Mater. Sci. China.* 2010, 4 (1), 45–51.
13. ALAM S.N., N. Sharma and L. Kumar. Synthesis of graphene oxide (GO) by modified Hummers method and its thermal reduction to obtain reduced graphene oxide (rGO). *Graphene.* 2017, 6, 1–18.
14. SHEKA E.F. and N.A. Popova. Molecular theory of graphene oxide. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013, 15, 13304–13322.
15. BIANCO A., et al. All in the graphene family - A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. *Carbon.* 2013, 65, 1–6.

16. ZHAN Da, et al. Electronic structure of graphite oxide and thermally reduced graphite oxide. *Carbon*. 2011, 49 (4), 1362–1366.
17. PUMERA Martin. Electrochemistry of graphene, graphene oxide and othergraphenoids: Review. *Electrochemistry Communications*. 2013, 36, 14–18.
18. BROWNSON D.A.C., C.G. Smith and C.E. Banks. Graphene oxide electrochemistry: the electrochemistry of graphene oxide modified electrodes reveals coverage dependent beneficial electrocatalysis. *Royal Society Open Science*. 2017, 4, 171128.
19. HOU Jumbo, et al. Graphene-based electrochemical energy conversion and storage: Fuel cells, supercapacitors and lithium ion batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2011, 13 (34), 15384–15402.
20. ZHAO Hongtao et al. Fast and facile graphene oxide grafting on hydrophobic polyamide fabric via electrophoretic deposition route. *J Mater Sci*. 2018, 53: 9504–9520.
21. FERRARI B. and R. Moreno. EPD kinetics: A review. *Journal of the European Ceramics Society*. 2010, 30, 1069–1078.
22. GUPTA A. and C. Srivastava. Optimum amount of graphene oxide for enhanced corrosion resistance by tin-graphene oxide composite coatings. *Thin Solid Films*. 2018, 661, 98–107.
23. BOCCACCINI A.R and A. Chavez-Valdez. Innovations in electrophoretic deposition: Alternating current and pulsed direct current methods. *Electrochimica Acta*. 2012, 65, 70–89.
24. GOLOBOSTANFARD M.R, H. Abdizadeh and A. Hosseinpour. Comparing the electrophoretic deposition process of graphene oxides synthesized through different methods. *Thin Solid Films*. 2017, 631, 118–123.
25. NAM Jae-Do, et al. All-solid-state reduced graphene oxide supercapacitor with large volumetric capacitance and ultralong stability prepared by electrophoretic deposition method. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2015, 7 (2), 1348–1354.
26. GRANDE Lorenzo, et al. Graphene for energy harvesting/storage devices and printed electronics. *Particuology*. 2012, 10 (1), 1–8.
27. MENDEZ J.R., et al. Synthesis of reduced graphene oxide (rGO) films onto carbon steel by cathodic electrophoretic deposition: Anticorrosive coating. *Carbon*. 2017, 122, 266–275.
28. HUI K.S., et. al. Green synthesis of dimension-controlled silver nanoparticle–graphene oxide with in situ ultrasonication. *Acta Materialia*. 2014, 64, 326–332.
29. BOZKURT P.A. Sonochemical green synthesis of Ag/graphene nanocomposite. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2017, 35, 397–404.
30. MACIJAUSKIENĖ B., E. Griškoniš ir A. Jezerskaitė. Grafito veltinio modifikavimas kobaltu. *Cheminė Technologija*. 2012, 2 (60), ISSN 1392–1231.
31. HUANG N.M et al. Facile synthesis of graphene oxide–silver nanocomposite and its modified electrode for enhanced electrochemical detection of nitrite ions. *Talanta*. 2015, 144, 908–914.

32. HULME J., S.Y. Wu, S.S An. Current applications of graphene oxide in nanomedicine. *International Journal of Nanomedicine*. 2015, 10, 9–24.
33. OKAYMA UNIVERSITY (JPN). Improved synthesis of graphene oxide and its application to nanocomposites. Inventor: Yuta NISHINA. Japanese patent No. 5098064. June 2013.
34. JEON S., K. Lee. And M.S. Ahmed. Various carbon chain containing linkages grafted graphene with silver nanoparticles electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Journal of the Electrochemical Society*. 2015, 162 (1), F1–F8.
35. KUMAR S., et al. Ag nanoparticles-anchored reduced graphene oxide catalyst for oxygen electrode reaction in aqueous electrolytes and also a non-aqueous electrolyte for Li-O₂ cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2014, 16 (41), 22830–22840.
36. MAHESWARI S., P. Sridhar and S. Pitchumani. Carbon-supported silver as cathode electrocatalyst for alkaline polymer electrolyte membrane fuel cells. *Electrocatalysis*. 2012, 3 (1), 13–21.
37. MAHMOOD Nasir, et al. Graphene-based nanocomposites for energy storage and conversion in lithium batteries, supercapacitors and fuel cells. *Journal of Materials Chemistry A*. 2014 2 (1), 15–32.
38. VINODH R. and D. Sangeetha. Carbon supported silver (Ag/C) electrocatalysts for alkaline membrane fuel cells. *Journal of Materials Science*. 2012, 47 (2), 852–859.
39. GARCIA A.C., et al. Straightforward synthesis of carbon-supported Ag nanoparticles and their application for the oxygen reduction reaction. *Electrocatalysis*. 2012, 3 (2), 147–152.
40. KUMAR Vijay et al. Enhanced electron transfer mediated detection of hydrogen peroxide using a silver nanoparticle–reduced graphene oxide–polyaniline fabricated electrochemical sensor. *RSC adv*. 2018, 8, 619–631.
41. CAI Xiaosheng, et al. The mechanism of electrochemical reduction of hydrogen peroxide on silver nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2018, 20, 1608–1614.
42. RAZA M.A., et al. Corrosion study of electrophoretically deposited graphene oxide coatings on copper metal. *Thin Solid Films*. 2016, 620, 150–159.
43. HE W., et al. Electrophoretic deposition of graphene oxide as a corrosion inhibitor for sintered NdFeB. *Applied Surface Science*. 2013, 1–25.
44. LUAN X., et al. Electrophoretic deposition of reduced graphene oxide nanosheets on TiO₂ nanotube arrays for dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*. 2013, 1–20.
45. JAMILPANA L., et al. Electrophoretic deposition of graphene oxide on magnetic ribbon: Toward high sensitive and selectable magnetoimpedance response. *Applied Surface Science*. 2018, 447, 423–429.
46. PARK J.M. and J.H. Park. Electrophoretic deposition of graphene oxide on mild carbon steel for anti-corrosion application. *Surface & Coatings Technology*. 2014, 254, 167–174.

47. BESRA L., et al. Graphene coating on copper by electrophoretic deposition for corrosion prevention. *Coatings*. 2017, 7, 214, 1–13.
48. SAMMARRAIE A. and M.H. Raheema. Electrodeposited reduced graphene oxide films on stainless steel, copper, and aluminum for corrosion protection enhancement. *International Journal of Corrosion*. 2017, 1–8.
49. ZHU J., et al. Electroless deposition of silver nanoparticles on graphene oxide surface and its applications for the detection of hydrogen peroxide. *Electroanalysis*. 2014, 26, 2513–2519.
50. MONFARED H.H. and B. Zahed. A comparative study of silver-graphene oxide nanocomposites as arecyclable catalyst for the aerobic oxidation of benzyl alcohol: Support effect. *Applied Surface Science*. 2015, 328, 536–547.
51. FISHER SCIENTIFIC: Preparation of 0.1 M Potassium Phosphate Buffer. [interaktyvus]. [žiūrėta 2019-01-10]. Prieiga per: <https://www.fishersci.co.uk/webfiles/uk/web-docs/PAGE728.PDF>.
52. HUANG J., F. Kim, L. J. Cote. Graphene oxide: Surface activity and two-dimensional assembly. *Adv. Mater.* 2010, 22, 1954–1958.
53. CHOOK S.W. *et. al.* Antibacterial performance of Ag nanoparticles and AgGO nanocomposites prepared via rapid microwave-assisted synthesis method. *Nanoscale Research Letters*. 2012, 7:541.
54. THEIVASANTHI T. and M. Alagar. X-Ray diffraction studies of copper nanopowder. *Archives of Physics Research*. 2010, 1 (2), 112–117.
55. LIU Sen., et al. Preparation of reduced graphene oxide decorated with high density Ag nanorods for non-enzymatic hydrogen peroxide detection. *RSC Advances*. 2013, 3, 14303–14307.
56. JEON S., J.M. You and D. Kim. Electrocatalytic reduction of H₂O₂ on thiolate graphene oxide covalently to bonded palladium nanoparticles. *J. Nanosci. and Nanotechnol.* 2012, 12, 3943–3949.
57. YANG X., X. Liu, X. Xu and H. Zhu. Synthesis of graphene nanosheets with incorporated silver nanoparticles for enzymeless hydrogen peroxide detection. *Anal. Methods*. 2013, 5, 2298–2304.
58. LIU S., J. Tian, L. Wang and X. Sun. A method for the production of reduced graphene oxide using benzylamine as a reducing and stabilizing agent and its subsequent decoration with Ag nanoparticles for enzymeless hydrogen peroxide detection. *Carbon*. 2011, 49, 3158–3164.
59. WANG L., Y. Song, K. Cui and S. Chen. The electrodeposition of Ag nanoparticles on a type I collagen-modified glassy carbon electrode and their applications as a hydrogen peroxide sensor. *Nanotechnology*. 2009, 20, 105501.
60. WU S., H.T. Zhao, H.X. Ju, C.G. Shi, and J.W. Zhao. Electrodeposition of silver–DNA hybrid nanoparticles for electrochemical sensing of hydrogen peroxide and glucose. *Electrochem. Commun.* 2006, 8, 1197–1203.
61. LIU S., et al. Aniline as a dispersing and stabilizing agent for reduced graphene oxide and its subsequent decoration with Ag nanoparticles for enzymeless hydrogen peroxide detection. *J. Colloid Interface Sci.* 2011, 363, 615–619.

62. LIN C.Y., et al. Electrode modified with a composite film of ZnO nanorods and Ag nanoparticles as a sensor for hydrogen peroxide. *Talanta*. 2010, 82, 340–347.
63. LU W., et al. Layer-by-layer self-assembly of multilayer films of polyelectrolyte/Ag nanoparticles for enzymeless hydrogen peroxide detection. *Thin Solid Films*. 2011, 520, 554–557.
64. CHEN H., et al. A hydrogen peroxide sensor based on Ag nanoparticles electrodeposited on natural nano-structure attapulgite modified glassy carbon electrode. *Talanta*. 2011, 86, 266–270.

Padėka

Dėkoju baigiamojo magistro projekto vadovui Doc. Dr. Egidijui Griškoniui už vertingus patarimus, bei pastabas, atliekant eksperimentinius tyrimus ir rašant baigiamąjį magistro projektą.

Tyrimų rezultatų pristatymas konferencijoje

- Dominykas Kuncė, Egidijus Griškonis. Electrophoretic Deposition of Graphene Oxide-Silver Composite Coatings. Lithuanian Chemists Conference „Chemistry and Chemical Technology“ CCT-2019 May 16, Lithuanian Academy of Sciences, Vilnius, Lithuania.