

Лекція 8

Оксид графену: одержання, властивості, застосування

Вступ

1. Матеріал
2. Методи одержання
3. Ідентифікація та структурні характеристики оксиду графену
4. Застосування

Висновки

Список використаних джерел інформації

ВСТУП

Вивчення оксиду графену (ОГ) обумовлене багатьма його фізичними та хімічними властивостями: простий і легкий матеріал, з якого можна одержати широкий спектр наноматеріалів – від функціональних гнучких плівок та композитів до біоміметичних приладів для застосування в медицині.

Вихідного матеріалу для синтезу ОГ в природі є вдосталь і, за умови оптимального одержання, він буде дуже дешевий, а завдяки високій питомій поверхні (близько $2600 \text{ м}^2/\text{г}$) ОГ забезпечує потужну базу для застосування в хімії поверхні.

Привернуло увагу до ОГ його використання для синтезу графену, коли Geim і Novoselov (Нобелівська премія з фізики 2010 р.) зуміли відділити одинарні шари графіту і дослідити їх властивості, продемонструвавши таким чином низку унікальних властивостей. Незабаром після цього наукові дослідження графену і його похідних домінували у світі вуглецевих наноматеріалів на рівні з вуглецевими нанотрубками (ВНТ).

Графен має унікальну, завтовшки в атом, двовимірну структуру, відмінні електронні, механічні, оптичні та теплові властивості. Тому він широко вивчається для застосування в електроніці, каталізі, датчиках, для перетворення та зберігання енергії і т.д. Масове виробництво високоякісних графенових матеріалів, доступних за низькими цінами, є однією з прерогатив сучасних досліджень. Фактично, графени існують в природі, входячи до складу їх мінерального прекурсора (лусок або їх листуватих агрегатів), і їх потрібно розшарувати (розділити) до окремих графенових листів. Розшарування графіту в графен можна реалізувати або фізичними, або хімічними методами.

Незважаючи на відносну новизну графену як матеріалу, що викликає активний інтерес і має значний потенціал, ОГ має історію, яка сягає корінням на багато десятиліть в деякі з найбільш ранніх досліджень із вивчення хімії графіту, проте протягом останніх 150 років дослідження ОГ було досить обмеженим.

В останні роки ОГ вивчають в контексті багатьох застосувань, таких як полімерні композити, енергетично зв'язані матеріали, датчики, папероподібні матеріали, польові транзистори і біомедичні застосування, завдяки відмінним електричним, механічним і термічним властивостям.

Оксид графіту – традиційна назва, що склалась історично 150 років тому, коли так назвали речовину, схожу на графіт, до якої приєднали функціональні групи; також зустрічаються назви графітова кислота, оксид графіту і, віднедавна, оксид графену.

Оксид графіту – продукт окиснення графіту. При його розшаруванні (розділенні на окремі графенові шари) утворюється оксид графену. У цьому огляді ОГ називаємо своєрідну сполуку вуглецю, яка є похідною нестехіометричного оксиду графіту. Це є зморшкуватий двовимірний лист вуглецю з різними кисневмісними функціональними групами на своїй базисній площині і периферії, завтовшки близько 1 нм і поперечними розмірами, що варіюють від декількох нанометрів до декількох мікрон.

1. МАТЕРІАЛ

Біогеохімічний цикл вуглецю дуже складний, оскільки він включає не лише функціонування всіх форм життя, але й перенесення неорганічних речовин як між різними резервуарами вуглецю, так і усередині їх. Основними резервуарами вуглецю є атмосфера, континентальна біомаса, включаючи ґрунти, гідросфера з морською біотою та літосфера.

Сьогодні графіт одержують штучним шляхом – прожарюванням суміші піску і подрібненого антрациту або коксу в електричних печах. Штучний графіт вирізняється винятковою чистотою і м'якістю, тому цінується вище за природний. В природі графіт зустрічається у вигляді розсіяних лусок або їх листуватих агрегатів (кристалічний лускатий графіт), щільних зернистих агрегатів (кристалічний кусковий графіт), або щільних приховано-кристалічних мас (аморфний графіт).

Лускаті графіти за діаметром кристалів розподіляються на крупнолускаті (0.1–1.0 мм) та дрібнолускаті (0.001–0.1 мм). В кусковому графіті розмір кристалів той же, що і в дрібнолускатому, однак вони не орієнтовані, що ускладнює розщеплення агрегата та зсуви при деформації. Розмір зерен в аморфному графіті менше 0.001 мм. Штучний графіт за якістю приблизно відповідає лускатому і щільнокристалічному, відрізняючись більшою чистотою і меншою кристалічністю. Визначені природні різновиди графіту не бувають бездоганно чистими. Вони містять домішки мінералів-супутників, а також вуглецю, що не перетворився на графіт.

Численні промислові залягання лускатого графіту української графітоносної провінції пов'язані з архейськими утвореннями Тетерево-Бузької серії у складі Українського кристалічного масиву. В межах провінції виділяють три рудних райони: Прибузький (по річках Тетерев і Буг), риворізький (по річці Інгулець) і Приазовський (вздовж узбережжя Азовського моря). Всі родовища провінції мають велику промислову цінність завдяки високій якості графіту, великим масштабам оруднення, легкості збагачення руд і можливості відкритої розробки.

Завальське родовище, розташоване на лівому березі річки Південний Буг в Кіровоградській області, є типовим представником цієї провінції. Тут знаходяться графітоносні гнейси (продуктивна товща), потужність яких не витримана: в північному крилі вона сягає 250 м, а в південному різко зменшується до 15 м. Графіт в рудах крупнолускатий (розмір від 0.1 до 2 мм),

середній вміст 6–10 %. Іноді луска графіту об'єднується в плямисті скупчення – агрегати. Крім графіту, в складі руд присутні кварц, польовий шпат, невелика кількість гранату, кальциту, апатиту, циркону тощо. Руди родовища збагачуються флотацією з одержанням концентрату, що містить 85–90 % графіту високої якості і має зольність не вище 10–15 %. За своїми розвіданими запасами та масштабом видобування родовище є одним з найбільших на території країн СНД.

Найбільш поширеним джерелом графіту, який використовують для хімічних реакцій, в тому числі для окиснення, є лускатий графіт, очищений від гетероатомних контамінацій (забруднення сполуки сторонніми речовинами). Він містить численні дефекти, локалізовані в його π -структурі, які можуть слугувати затравочними (вихідними) точками для процесу окиснення. Якщо спостереження Trömel і Russ на стиролі можуть бути застосовані до графіту, то цілком імовірно, що спостерігається окиснення, характерне не для ароматичних систем, а скоріше для ізольованих алкенів. Різноманітність лускатого графіту, його дефектів, характер яких залежить від природного джерела походження, на жаль, ускладнюють з'ясування точних механізмів окиснення. Для формування розширеного графіту, чия частково окиснена, інтеркальована структура знаходиться десь між графітом і повноцінним оксидом графіту, як окиснювачі можна використати азотну чи хромову кислоти, нітрат натрію, перманганат калію або суміш сірчаної та азотної кислот, а також бром, галогеніди, хоча зазвичай використовують реагент Джонса ($\text{H}_2\text{CrO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$). Останній огляд Wissler є відмінним, вичерпним джерелом додаткової інформації про часто використовувані графіти і вуглеці, а також термінологію, яку використовують для опису цих матеріалів.

2. МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ

Для синтезу окисненого графену можна використовувати багат шарові вуглецеві нанотрубки, графіт з дисперсним розміром частинок. Хімічне перетворення графіту в оксид графену можна реалізовувати в промислових масштабах.

Хімічні окиснювачі ефективно сприяють розщепленню графіту на окремі шари. При дії на графіт сильними газоподібними окисниками, наприклад киснем або галогенами, відбувається окиснення його внутрішніх шарів, яке супроводжується збільшенням відстані і відповідно зменшенням сили взаємодії між шарами у кристалі. У окисненого графіту, процес розшарування в рідкій фазі відбувається з утворенням оксиду графену з поперечним розміром порядку сотень мікрметрів.

Ступінь окиснення та хімічний склад оксиду графіту визначається умовами процесу окиснення, типом вихідного графіту та якістю реагентів. Синтез ОГ вдосконалювався і був змінений кілька разів. Окиснення проводили різними хімічними речовинами, такими як перманганат калію, концентрована сірчана кислота і навіть фосфорна кислота.

Синтез ОГ включає в себе два етапи (рис. 1). Спершу – окиснення графітового порошку з утворенням оксиду графіту, який можна легко диспергувати у воді або іншому полярному розчиннику завдяки наявності гідроксильних і епоксидних груп навколо базисних площин оксиду графіту та

карбонільних і карбоксильних груп, розташованих по краях цих площин. Потім, частинки оксиду графіту можна розшарувати, в різних розчинниках, обробкою ультразвуком до утворення колоїдної суспензії одно-, дво- або декількашарових листів ОГ. Найважливішим є вибір відповідних окиснювачів графіту. На сьогодні це різні сильні окисники (H_2SO_4 , HNO_3 , KMnO_4 , KClO_3 , NaClO_2).

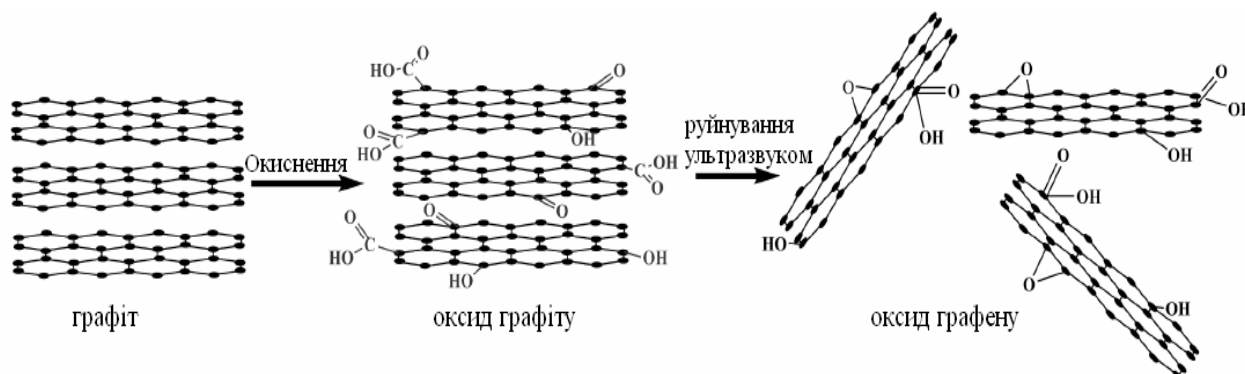


Рис. 1. Синтез оксиду графену

На сьогодні існує три основних методи одержання оксиду графіту.

Метод Brodie та Staudenmaier. Піонерські роботи із синтезу ОГ провів Brodie в 1859 році. У цьому методі графіт змішували з KClO_3 в співвідношенні 1:3 і піддавали взаємодії з димлячою HNO_3 при $60\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 4 днів. Близько 40 років потому, Staudenmaier удосконалив метод Brodie, замінивши дві третини димлячої HNO_3 концентрованою H_2SO_4 із додаванням кількох частин KClO_3 , повільно і обережно протягом тижня. Це незначне вдосконалення дозволяє проводити загальну реакцію в одній посудині; таким чином, спрощує спосіб синтезу. Однак ця реакція вимагає багато часу, від 4 днів.

Метод Hummers і Offeman. Майже за 60 років після Staudenmaier, в 1958 році Hummers і Offeman розробили альтернативний метод окиснення шляхом взаємодії графіту з сумішшю перманганату калію (KMnO_4) і концентрованої сірчаної кислоти (H_2SO_4), досягаючи такого ж ступеня окиснення. Він дотепер найбільш вживаний і найширше застосовується. У цьому випадку, окиснення графіту досягнуто дією на графітовий порошок розчину концентрованої H_2SO_4 , що містить KMnO_4 і NaNO_3 з масовим співвідношенням 3:0.5. Метод Hummers має принаймні три важливі переваги порівняно з попередніми методами. По-перше, реакція може бути завершена протягом декількох годин. По-друге, KClO_3 був замінений KMnO_4 для підвищення безпеки реакції, запобігаючи утворенню вибухонебезпечного ClO_2 . По-третє, використання NaNO_3 замість димлячої HNO_3 виключає утворення кислотного туману.

Метод Tour. У 2010 році групою професора Тура в Університеті Райса був представлений новий рецепт, без нітрату натрію та з більшою кількістю перманганату калію і додаванням фосфорної кислоти. Автори повідомили, що ОГ отриманий з більш високим ступенем окиснення шляхом взаємодії графіту з шістьма еквівалентами KMnO_4 в суміші 9:1 (за об'ємом) концентрованих кислот $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$. Виділяли оксид графіту шляхом фільтрування, багаторазової промивки з використанням послідовно води, 30 % HCl та етанолу, сушіння у вакуумі. Цей метод потребує використання великої кількості агресивних концентрованих кислот. Одна з найбільших його переваг –

відсутність NaNO_3 і, відповідно, токсичних газів, таких як NO_2 , N_2O_4 або ClO_2 , в реакції, що і робить його більш екологічним. Крім того, при використанні фосфорної кислоти, утворюються менш активні графітові базисні площини і кінцевий вихід значно вище, ніж в методі Hummers. Порівняння між цими методами показано на схемі (рис. 2).

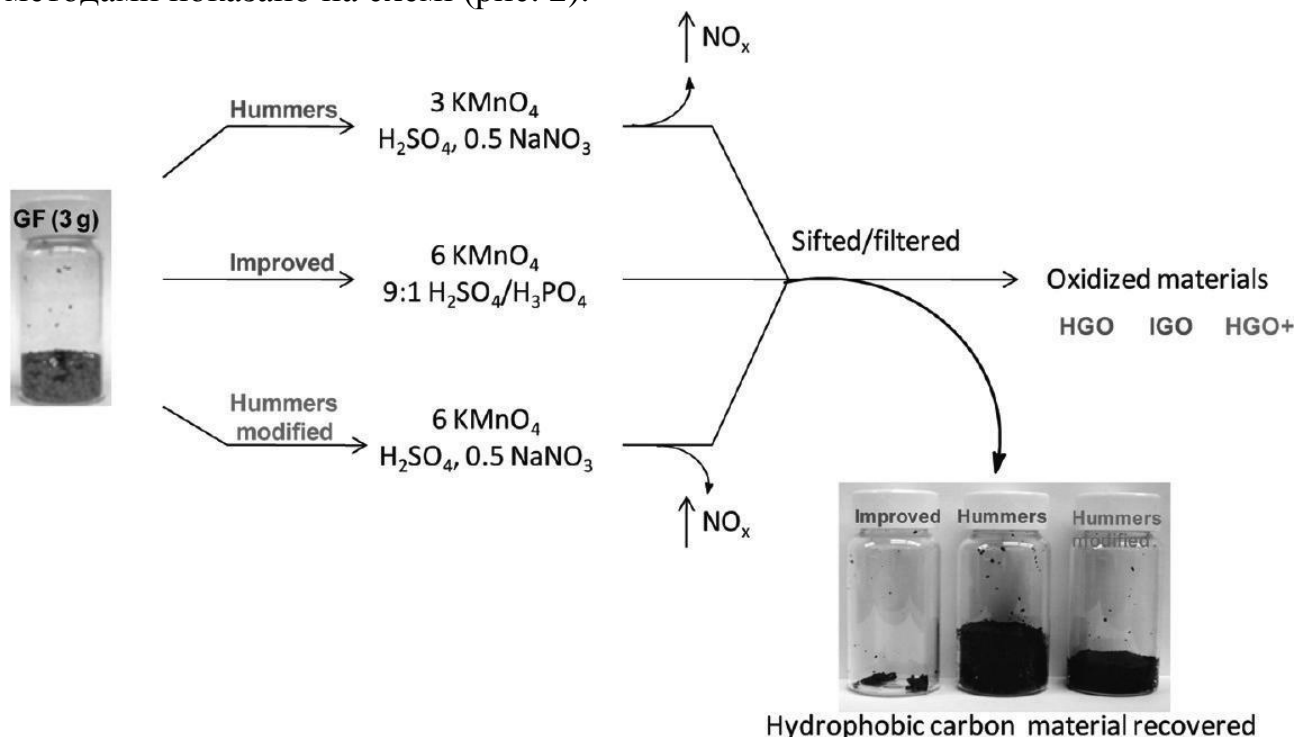


Рис. 2. Порівняння різних методів приготування ОГ і їх продуктивності

Метод Hummers вивчався найбільш уважно завдяки його високій ефективності та задовільній безпечності реакції. Проте він, як і раніше, має наступні два недоліки: (1) в процесі окиснення виділяються токсичні гази, такі як NO_2 і N_2O_4 ; (2) залишкові іони Na^+ і NO_3^- важко видалити з утворених в процесі синтезування та очищення ОГ стічних вод. Є безліч варіантів поліпшеного методу Hummers. Наприклад, шляхом виключення NaNO_3 та збільшенням кількості KMnO_4 . Цей варіант збільшує вихід реакції і зменшує утворення токсичних газів, при використанні в два рази більше KMnO_4 і 5.2 рази більше H_2SO_4 , ніж у методі Hummers, а також вводить у реакційну систему новий компонент H_3PO_4 .

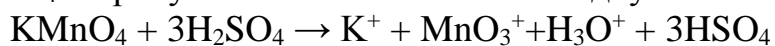
Група Ваєк вивчала процес травлення базисних площин високо впорядкованого піролітичного графіту (ВВПГ) з гарячої суміші H_2SO_4 і HNO_3 . У цьому випадку шари графену з ВВПГ були фактично відрізані і відшаровувались після тривалої обробки. Це спостереження свідчить, що суміш $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$, що використовується в методі Hummers, діє як хімічні «ножиці» і хімічні «свердла» для графенових площин, щоб полегшити проникнення окиснюючого розчину. З іншого боку, KMnO_4 є одним з найсильніших окиснювачів, особливо в кислому середовищі. За допомогою KMnO_4 з концентрованою H_2SO_4 можна досягти повної інтеркаляції графіту, утворюючи бісульфат графіту, в якому кожен шар графену затиснутий між шарами іонів бісульфату. Ця повна інтеркаляція забезпечує ефективне проникнення розчину KMnO_4 в графенові шари для окиснення графіту. Відповідно, KMnO_4 також

може взяти на себе роль NaNO_3 , і тоді він не є необхідним для синтезу ОГ за допомогою методу Hummers. Цей метод зменшує вартість та є більш екологічним для виробництва ОГ.

Хоча існують інші, трохи змінені варіанти, ці три способи включають первинні маршрути для формування ОГ і в них мало що змінилося. Важливо відзначити, що продукти цих реакцій істотно різнились в залежності не лише від конкретних використовуваних окиснювачів, але також і від джерела графіту і умов реакції. Через відсутність розуміння основних механізмів процесів, доцільно розглянути реакційну здатність цих хімічних речовин в інших, більш простих у дослідженні системах. У методах Brodie і Staudenmaier використовують KClO_3 та азотну кислоту (найчастіше димлячу, яка має >90 % чистоти) і вони розглядатимуться разом.

Азотна кислота є класичним окиснювачем (наприклад, царська вода (горілка)) і, як відомо, активно реагує з ароматичними вуглецевими поверхнями, в тому числі з вуглецевими нанотрубками. В результаті реакції утворюються різні види кисневмісних груп, зокрема карбоксильні, лактонні і кетонні. В результаті окиснення вивільняються газоподібні NO_2 і/або N_2O_4 (жовті пари, як показано у спостереженнях Brodie). Аналогічно, хлорат калію є сильним окиснювачем, який часто використовують в капсулі або інших вибухових речовинах. KClO_3 зазвичай є місцевим джерелом молекулярного кисню, який діє як активна форма. Він є одним з найсильніших використовуваних окиснювачів.

У методі Hummers використовують комбінацію перманганату калію і сірчаної кислоти. Хоча перманганат є широко використовуваним окиснювачем (наприклад, для дигідроксилування), активним компонентом, по суті, є двомарганцевий семиоксид. Формування двомарганцевого семиоксиду (Mn_2O_7) з KMnO_4 в присутності сильної кислоти відбувається за схемою:



Це темно-червона олія, що утворюється в результаті реакції перманганату калію із сірчаною кислотою. Біметалічний семиоксид набагато більш реакційноздатний, ніж його аналог – монометалічний тетраоксид. І, як відомо, детонує при нагріванні до температури вище 55 °C або при контакті з органічними сполуками. Tromel і Russ продемонстрували здатність Mn_2O_7 вибірково окиснювати ненасичені аліфатичні подвійні зв'язки в присутності ароматичних зв'язків, що може мати важливі наслідки для структури графіту і шляху реакцій, що відбуваються в процесі окиснення.

Wojtoniszak та Mijowska запропонували спосіб хімічного розшарування графіту, в якому використовували окиснювачі: суміш хлороводневої і азотної кислот та біхромату калію, дослідили вплив тривалості окиснення, температури окиснення і ультразвуку на ступінь розшарування графіту. Представлена методологія приводить до створення графену з контрольованим числом шарів: одно-, дво-, і 5-шарові графени в об'ємному масштабі.

Запатентований в Україні метод одержання оксиду графену складається з наступних стадій: механохімічної обробки суміші мікролусочок графіту та твердого окисника у кульовому млині при кімнатній температурі при швидкості обертання 300–600 об/хв протягом 1–3 год, видалення продуктів відновлення

окисника водою або водним розчином неорганічної кислоти, сушіння одержаного наноструктурованого оксиду графіту при 100 °С, ультразвуковому диспергуванні сухого наноструктурованого оксиду графіту у воді протягом 0.5–1.0 год та видаленні крупних твердих частинок з одержаної дисперсії оксиду графену шляхом центрифугування. Внаслідок шаруватої структури графіту, зв'язок між шарами якого забезпечують лише сили Ван дер Ваальса, проведення розмелу суміші графіту з твердим окисником призводить до окиснення графіту та механічного розшаровування мікролусочок оксиду графіту під дією зсувних напружень та адсорбції його нанорозмірних частинок на поверхні частинок твердого субстрату або продуктів його відновлення.

Порошки оксидів графену з різним ступенем окиснення, синтезовані з використанням варіацій методу Hummers, описано в роботі.

Мікророзмірні шари оксиду графіту в колоїдній суспензії, одержані в роботах Kovtyukhova з співавторами, показано на рис. 3.

Оксид графену може бути оборотно відновлений та окиснений за допомогою електричної стимуляції. Контрольоване відновлення і окиснення в двох термінальних пристроях, що містять багатошарові плівки оксиду графену, призводило до утворення перемикання між частково відновленим оксидом графену і графеном, процесу, який змінює електронні та оптичні властивості. Тунельний струм високої роздільної здатності та електростатичної сили свідчить, що острови оксиду графену утворюються на багатошаровому графені, перетворюючи графен в самоорганізовані нанорозмірні гетероструктури. Накопичення заряду і резистивні режими перемикання спостерігаються у двохполюсних пристроїв (рис. 4), виготовлених з багатошарових плівок оксиду графену, корелює з електрохромними ефектами відновлення та окиснення. Результати обґрунтовували з точки зору термодинаміки реакції окиснення і відновлення.

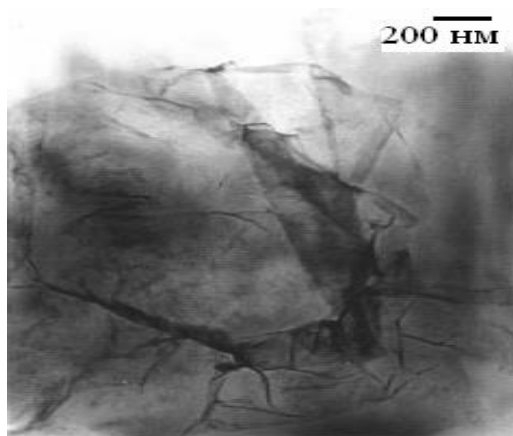


Рис. 3. ТЕМ колоїдної частинки оксиду графіту

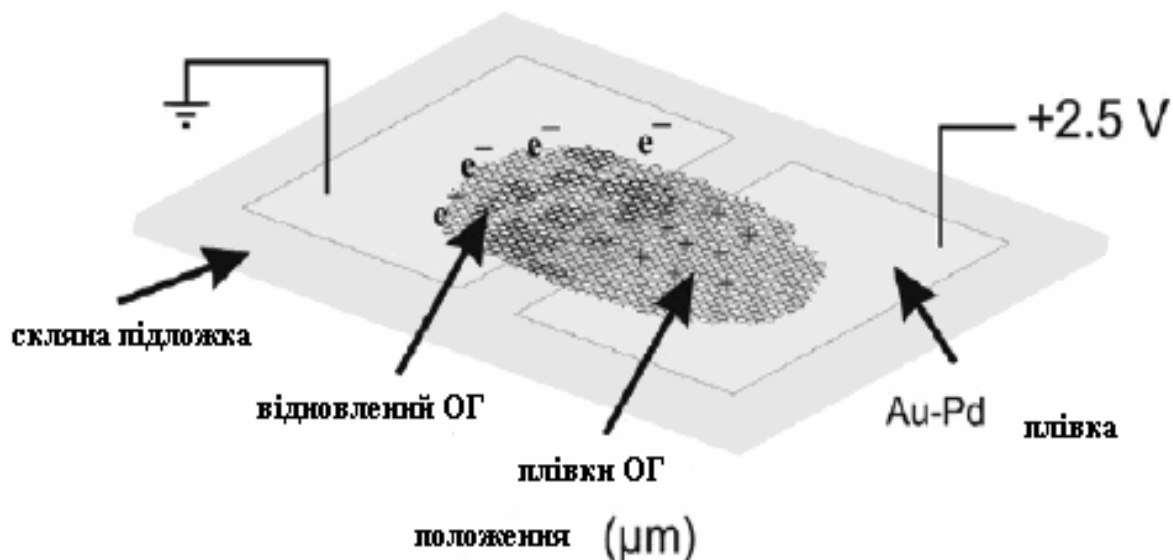


Рис. 4. Тонкі багатошарові плівки оксиду графену (товщина 30–60 нм) можуть бути електрично відновлені та окиснені. Двохполюсний пристрій схематично показано на рисунку

Розширення оксиду графіту. Окиснений оксид графіту зазвичай розщеплюють з допомогою ультразвуку. Проте зустрічається розщеплення під впливом хімічних речовин. Перевагою хімічного розщеплення є відсутність розривних напружень, що виникають при механічному методі і призводять до обмеження ділянок одержуваного графену розмірами 5–7 мкм. Хімічний метод потенційно дозволяє отримувати високоякісніший оксид графену, з однорідними поверхнями, обмеженими лише природною концентрацією дефектів в графіті.

3. ІДЕНТИФІКАЦІЯ ТА СТРУКТУРНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОГ

Оксид графену є новим типом нестехіометричної макромолекули, що хімічно стійка і гігроскопічна в умовах навколишнього середовища. Він не зустрічається серед природних сполук та вперше синтезований британським хіміком Brodie.

З точки зору хімії, оксид графіту та оксид графену мають однакову хімічну формулу. В більшості експериментів хімічні процеси проводять у розчинах і зазвичай мають справу з великою кількістю окиснених графітових шарів, здатних з'єднуватись площинами за рахунок сил Ван дер Ваальса. Коли оксид графіту диспергують в розчинниках, то під впливом розчинника моношари, принаймні частково, відшаровуються від макромолекул і, таким чином, утворюється оксид графену. В твердому стані порошок або плівка з оксиду графену утворюватиме в основному оксид графіту. Тому в реальності це система оксид графену ↔ оксид графіту, рівновагу в якій можна зміщувати в той чи інший бік.

Крім діючих механізмів окиснювання, предметом серйозних суперечок протягом багатьох років був точний хімічний склад (структурні властивості)

ОГ, проте однозначної моделі не існує донині. Для цього є багато причин, але найважливішим фактором є варіабельність матеріалу (в тому числі мінливість від зразка до зразка) у зв'язку з його неупорядкованим, бертолідовим характером (тобто нестехіометричним атомним складом) і відсутністю чітких аналітичних методів для характеристики таких матеріалів (або суміші матеріалів). Значні зусилля спрямовані на встановлення структури ОГ, більша частина яких увінчалась великим успіхом.

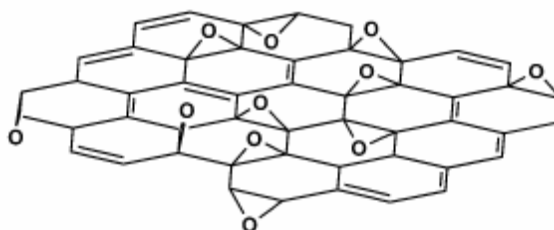
В багатьох перших структурних моделях ОГ пропонували регулярні ґратки, що складаються з дискретних повторюваних ланок. Структура Hofmann і Holst (рис. 5) складається з епоксидних груп, розкиданих по базисних площинах графіту, з чистою молекулярною формулою C_2O . Ruess в 1946 році запропонував варіант цієї моделі, який включав гідроксильні групи в базисні площини, та брав до уваги вміст водню в ОГ. Модель Ruess також змінила структуру базисної площини до sp^3 – гібридизованої системи, на відміну від sp^2 – гібридизованої моделі Hofmann і Holst. Модель Ruess передбачає повторювання ланки, де, в той же час, $\frac{1}{4}$ з циклогексанів містять епоксиди в 1,3 позиціях і були гідроксильовані в положенні 4, утворюючи регулярну структуру ґратки. Ця пропозиція була створена на основі спостереження структурної схожості з структурою полі(вуглецю монофториду) $(CF)_n$, яка обумовлює утворення C–F зв'язків через повну регібридизацію з sp^2 площин в графіті до sp^3 циклогексильних структур. У 1969 році Scholz і Boehm запропонували модель, яка повністю виключала епоксидні і ефірні групи, заміщуючи їх регулярними хінонними групами, прикріпленими до графенової площини. Інша модель Nakajima and Matsuo спиралась на експериментальні дані про фторування графіту та припущення про структуру ґратки як у полі(дивуглецю монофториду) $(C_2F)_n$, який утворюється на другій стадії інтеркалювання фтору в графітові сполуки. Структура надтонкого алмазу з гідроксильними групами на поверхні. Ці вчені зробили цінний внесок у розуміння хімічної природи ОГ, запропонувавши поетапний механізм його формування найбільш поширеними методами окиснення.

На рис. 6 наведено моделі ОГ, запропоновані авторами. Оскільки між гідроксильними групами діє сильне відштовхування, вони не розташовані близько одна до одної. Навіть якщо здається, що вони розташовані випадковим чином в ОГ, дві сусідні гідроксильні групи завжди розташовуються на протилежних ділянках, щоб зменшити силу відштовхування між ними. Епоксидні групи також віддалені від гідроксильних груп. В ОГ також присутні кетонні групи.

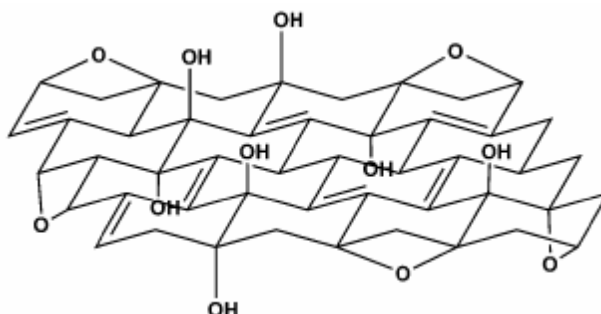
Останні моделі ОГ були спрямовані на нестехіометричні, аморфні альтернативи. Безперечно, найбільш відомою є модель Lerf і Klinowski (рис. 7). Ці автори опублікували кілька статей про структуру та гідратаційну поведінку ОГ, і вони є найбільш широко цитованими в сучасній літературі. Початкові дослідження, проведені Lerf і співробітниками, використовували твердотільну ядерну магнітну резонансну (ЯМР) спектроскопію для характеристики матеріалу. Їх моделі, як і попередні, базувалися, насамперед, на елементному складі, реакційній здатності та дослідженнях методом рентгенівської дифракції. За серією синтезованих похідних ОГ, Lerf з колегами змогли виділити структурні особливості, обумовлені реакційною активністю матеріалу.

Ці результати добре узгоджуються із загальною ідентичністю функціональних груп моделей (за винятком запропонованих 1,2-етерів, замість 1,3-етерів), але залишилися питання щодо розподілу функціональних груп. Зокрема, незрозуміло, алкени ізольовані один від одного, згруповані в ароматичні структури чи сполучені в кластери. Відповідь на це питання дасть можливість визначити різновиди електронної структури і хімічної активності ОГ.

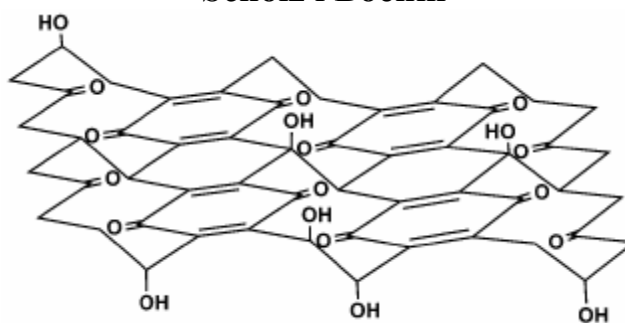
Hofmann i Holst



Ruess



Scholz i Boehm



Nakajima i Matsuo

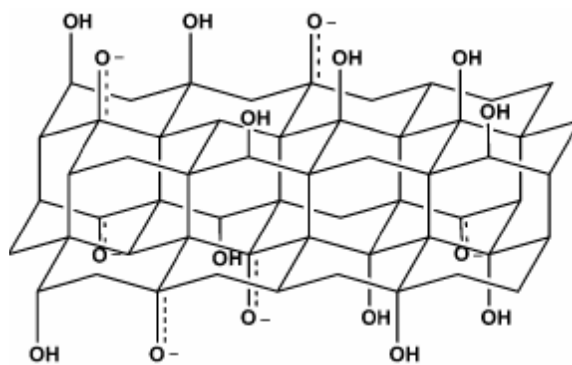


Рис. 5. Структурні моделі ОГ з регулярними ґратками

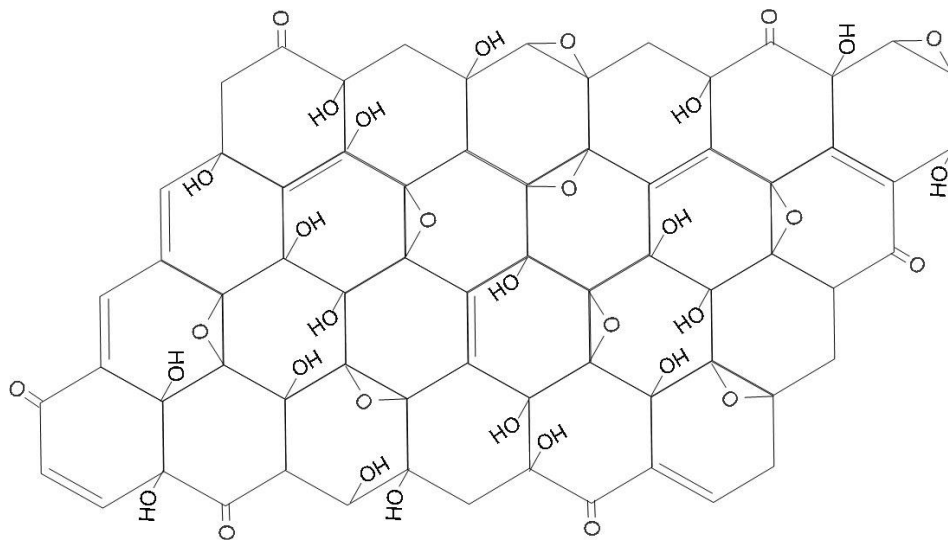
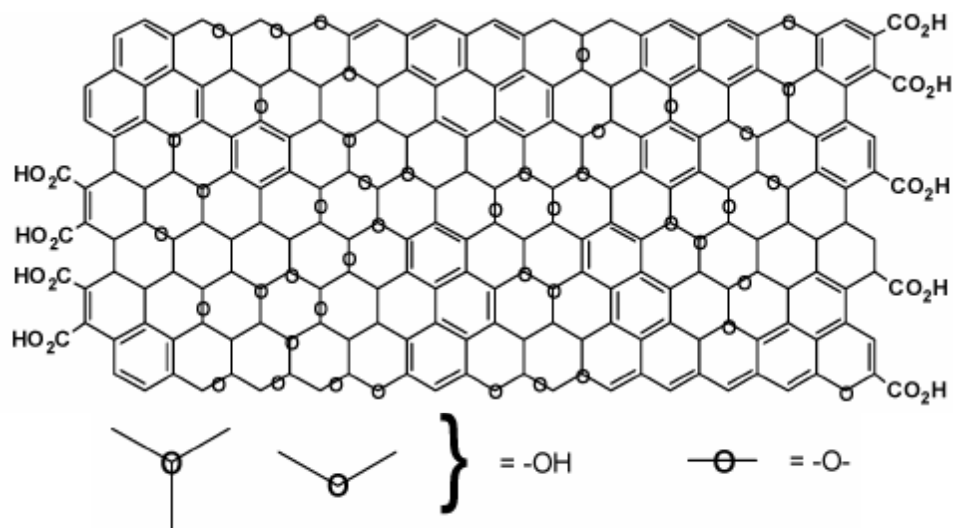


Рис. 6. Модель структури ОГ запропонована авторами



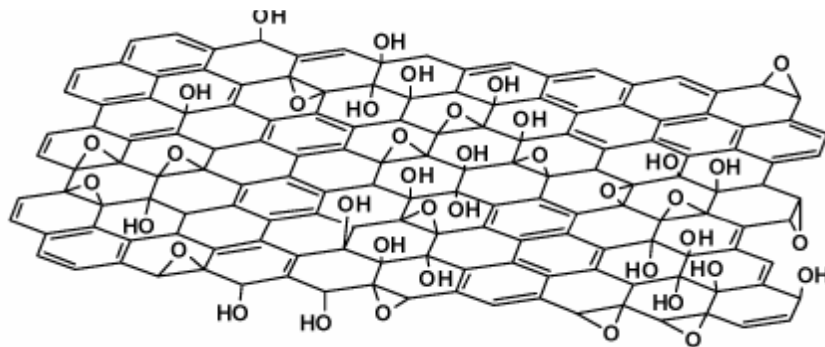


Рис. 7. Варіації моделі Lerf-Klinowski з зазначенням невизначеності щодо присутності (вгорі) або відсутності (внизу) карбонових кислот на периферії базисної площини графітових пластинок ОГ

Для вирішення цієї проблеми Lerf і його колеги провели реакцію ОГ з малеїновим ангідридом, який є хорошим дієнофілом для [4+2] (тип Дильса-Альдера) реакцій циклоприєднання. Кон'юговані (спряжені) неароматичні алкени повинні легко реагувати з цією основою. Обидва ^1H і ^{13}C спектри практично ідентичні до вихідного матеріалу, проте, результати значною мірою непереконливі, щоб припускати, що не відбулося жодної реакції.

Однак обробка ОГ з D_2O усунула пік води у відповідному ^1H ЯМР спектрі, даючи можливість розділити сигнали протонів, похованих під інтенсивним резонансом, викликаним водою, зв'язаною з поверхнею ОГ. Сигнал, що відповідав третинним спиртам ($\delta = 1.3$ м.ч.) істотно не впливав, що вказує на повільний процес обміну, по відношенню до молекул води, інтеркальованих між шарами ОГ. Другий пік при $\delta = 1.0$ м.ч. спостерігався, однак, він вказує на присутність щонайменше двох магнітно нееквівалентних видів спирту. Повна ідентифікація цього/цих видів залишається невідомою, але можна припустити, що це є відображенням взаємодій сильних водневих зв'язків з іншими площинами (шарами) або води, інтеркальованої між шарами. Реакція з етилатом натрію також продемонструвала здатність використовувати етилати як електрофільні центри функціоналізації поверхні. В сукупності ці дані свідчать про те, що домінуючі структурні особливості, присутні на поверхні ОГ, є третинні спирти та етери, швидше за все, 1,2 - етери (тобто епоксиди). Ці висновки були основою для різноманітних досліджень реакційної здатності.

У цих ранніх ЯМР дослідженнях було відзначено, що ширина піку води на половині висоти залишається майже постійною в ^1H ЯМР спектрі (близько 2.8 кГц) в широкому діапазоні температур (123–473 K), що вказує на дуже сильну взаємодію між водою і ОГ. Це, ймовірно, є ключовим чинником, що обумовлює шарувату структуру ОГ. Поведінка води в ОГ також характеризується розсіюванням нейтронів, підтверджуючи, що вода сильно прив'язана до базисної площини водневими зв'язками, взаємодіючи з атомами кисню епоксидних груп ОГ (рис. 8).

Хоча в дослідженнях, згаданих вище, коротко описані багато з основних структурних особливостей ОГ, була необхідна більш точна картина складу матеріалу. Lerf і його колеги проводили реакцію ОГ з низкою реактивних сполук. Вони визначили, що подвійні зв'язки, швидше за все, або ароматичні,

або кон'юговані. Логіка в тому, що ізолювані подвійні зв'язки навряд чи будуть вимагати сильних окисних умов, які використовують (модифікований метод Hummers). Ця оновлена модель Lerf-Klinowski також включає дані інфрачервоної спектроскопії, отримані десятиліттями раніше, які вказують, що карбоксильні групи були присутні в дуже малих кількостях на периферії графітових пластинок, на додаток до інших кетонів груп. Ключові особливостей цієї моделі представлені на рис. 5.

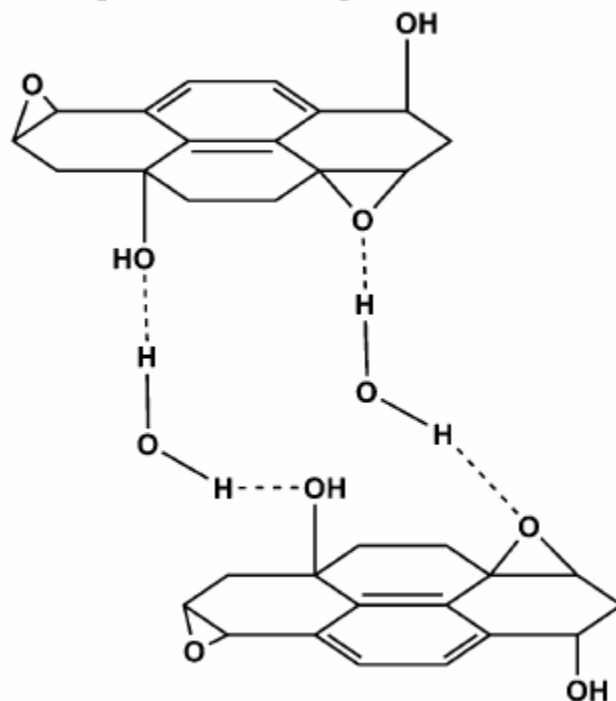


Рис. 8. Пропоновані сітки водневих зв'язків, які формуються між атомами кисню функціональних груп ОГ і водою

Як Brodie спостерігав в 1859 році, поряд з багатьма іншими, Лерф і його колеги відзначили термічну нестабільність ОГ. Після прожарювання у вакуумі при 100 °С, сигнали, знайдені при $\delta = 60$ і 70 м.ч. в ^{13}C ЯМР спектрі, отриманому в результаті дослідження матеріалу, зникли, залишивши лише сигнал при 122 м.ч. Вони пояснюють цей сигнал присутністю ароматичних і фенольних (або ароматичних (діолів) двохатомних спиртів) груп [83]. Процес розкладання, пов'язаний з виділенням CO і CO_2 , а не O_2 , внаслідок високої реакційної здатності поверхні самого ОГ. Термічне розкладання (в навколишній атмосфері) при більш високих температурах, як повідомляється, приводить до високо-непорядкованої суміші різних кисневмісних графітових вуглеців, які важко охарактеризувати. Хоча модель Lerf-Klinowski залишається значною мірою незмінною з моменту її першого повідомлення понад 10 років тому, внесено невеликі зміни до запропонованої структури, в тому числі присутність 5- і 6-членних лактолів на периферії графітових пластинок, а також наявність етерів третинних спиртів на поверхні, хоча всі розрахунки підтверджують домінування епоксидних і спиртових груп на базовій площині. Саї і співавтори нещодавно продемонстрували здатність мітити ізотопами ОГ, що значно розширює сферу потенційних спектроскопічних методів, які можна застосовувати до вивчення його структури. Помітним винятком у цій прив'язаності до моделі Lerf-Klinowski була модель, запропонована Dékány і

його колегами (рис. 9). Модель Dékány, побудована на відроджених і оновлених моделях Ruess і Scholz-Boehm, яка пропонує регулярну, гофровану хінонну структуру, перервану транс-сполученими циклогексильними групами, функціональними як у третинних спиртів і 1,3-етерів.

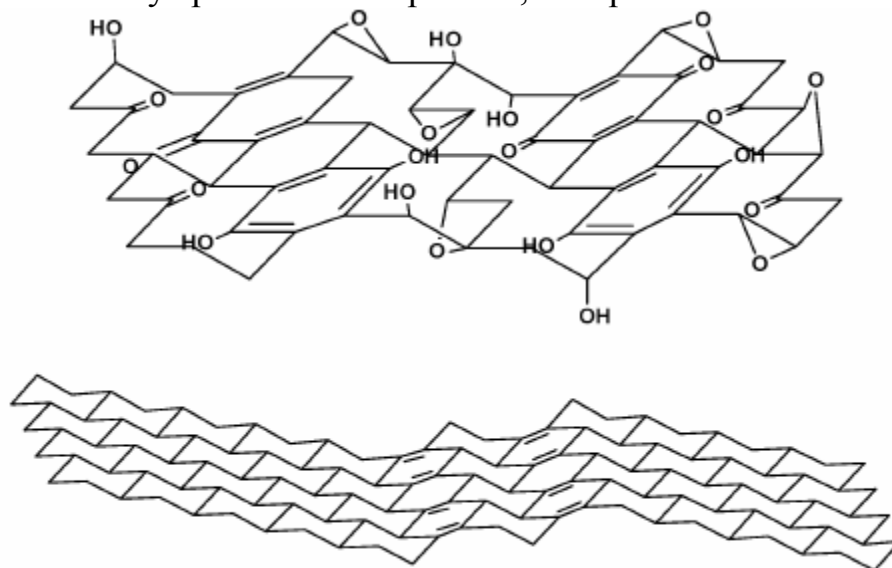


Рис. 9. Структура ОГ, запропонована Dékány та колегами

Повторне вивчення методом ІЧ спектроскопії з Фур'є перетворенням особливостей ОГ, привело до висновку, що смуга 1714 см^{-1} в спектрі цього матеріалу не свідчить про карбонові кислоти, а швидше про окремі кетони та/або хінони. Проте, потенціометричні кислотно-основні титрування вказували на присутність кислотних центрів на базисній площині ОГ. Пояснення цієї очевидної невідповідності моделлю Lerf-Klinowski робить необхідним кетоенольну ізомеризацію α , β - ненасичених кетонів, що утворюються на місці (*insitu*), з енольною формою при умові локалізації протонного обміну. Кетонна форма термодинамічно більш вигідна, однак, невигідні енолізація і обмін кислотних протонів. Однак, якщо еноли присутні в ароматичних групах (наприклад, феноло- хінонний обмін), фенол є термодинамічно вигідним продуктом і, отже, повинен забезпечувати протонний обмін.

У світлі цих результатів, модель Dékány складається з двох окремих областей: транс пов'язані види циклогексилу перемежуються з третинними спиртами і 1,3-етерами гофрованої сітки кетонно/хінонних сполук. Карбонові кислоти, як вважають, відсутні в даному описі ОГ. Подальше окиснення руйнує алкени з хінонами з утворенням 1,2-етерів, а також будь-які залишки ароматичних сполук, які могли зберегтися в умовах попереднього окиснення, яке використовували для його синтезу. Dékány також припустив, що хінони обумовлюють жорсткість і межу площини, і є потенційними джерелами макроскопічного гофрування площин, яке часто бачили на ТЕМ- зображеннях.

На рис. 10 представлено результат дослідження локальної структури оксиду графену. У підсумку окиснення графену приводить до утворення наноострівців незайманого графену в оксиді графену.

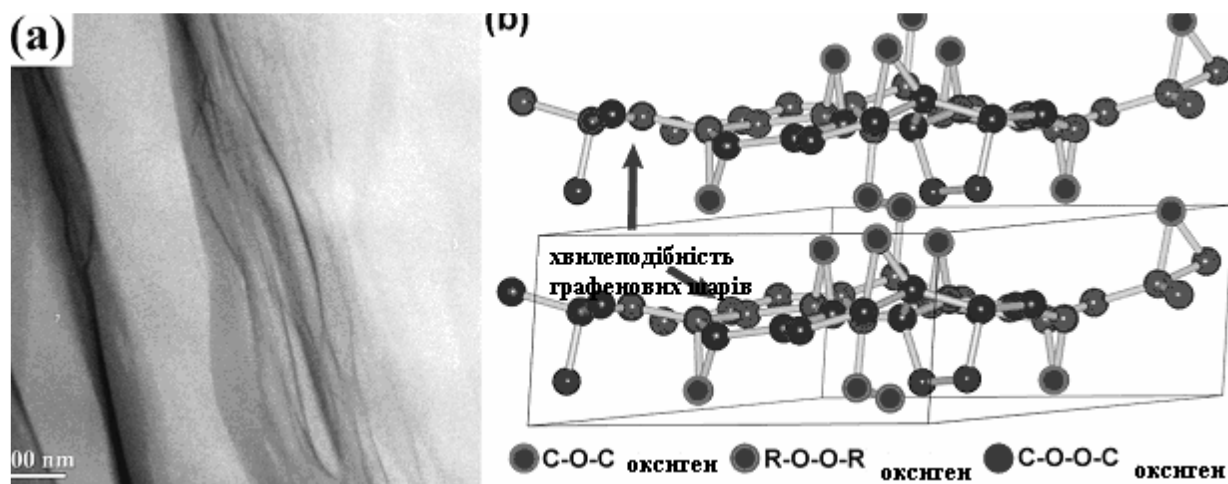


Рис. 10. (а) ТЕМ зображення для великої площі шару ОГ; (б) структура основного стану ОГ, виявлена за теорією функціоналу густини

Зміни в ступені окиснення, викликані відмінностями вихідних речовин (головним чином вихідних графітів) або методів окиснення можуть викликати істотну зміну в структурі і властивостях матеріалу, що робить термін «оксид графіту» відносно змінним, та допускаються різні тлумачення. Це експериментальне спостереження було порівняне з низкою функціональних розрахунків, які передбачають, що часткове окиснення термодинамічно вигідніше, ніж повне окиснення. Проте, точна ідентичність і розподіл кисневмісних функціональних груп дуже залежить від їх загальної кількості. В теоретичному розрахунку проілюстровано, що співвідношення епоксидів до спиртів збільшується зі збільшенням ступеня окиснення.

Якість отриманого ОГ оцінюють різними методами.

4. ЗАСТОСУВАННЯ

Оскільки ОГ не має аналогів з подібним набором властивостей, його розглядають як потенційний крок у розвитку чи не всіх галузей народного господарства. Накопичена велика кількість експериментальних даних, які підтверджують таку можливість. Одне з найперших завдань в дослідженнях оксиду графену – його великомасштабне виробництво, з подальшим перетворенням в різні модифіковані похідні, відновлення до графену або використання для створення композитів. Таким чином, можна стверджувати, що оксид графену має не менше значення, а за деякими параметрами навіть переважає сам графен.

Відновлення оксиду графену, на сьогодні, – першочергове завдання, зумовлене спільними характеристиками між відновленим оксидом графену (ВОГ) і графеном, отриманим механічними методами. Останнім часом інтерес до графену значно зріс в багатьох областях науки у зв'язку з його чудовими механічними, термічними, а також електричними і оптичними властивостями. Незважаючи на величезний потенціал застосування, широкомасштабне виробництво досі залишається складним завданням графену може бути отриманий шляхом епітаксійного вирощування, методом хімічного осадження в паровій фазі, а також методом мікромеханічного розшаровування

високопорядкованого піролітичного графіту. Ці методи дозволяють виробляти матеріал з відносно ідеальною структурою і чудовими властивостями, але, на жаль, малопридатний для великомасштабного технологічного використання. На противагу цьому, метод відновлення оксиду графіту, який був, ймовірно, першим методом синтезу, як і раніше, залишається економічним високопродуктивним способом.

Для вчених та інженерів, які прагнуть використовувати графен у великомасштабних застосуваннях, таких як накопичення енергії, хімічне перетворення оксиду графену є найбільш очевидним і бажаним напрямком серед великої кількості графеноподібних матеріалів. Відновлення може бути досягнуте за допомогою хімічних, термічних або електрохімічних методів. Всі ці методи придатні для продуктів, які різною мірою нагадують вихідний графен, особливо з точки зору електричних, теплових і механічних властивостей, а також морфології їх поверхні.

Серед різних методів хімічне відновлення оксиду графену до ВОГ є унікальним і привабливим завдяки здатності виробляти одношаровий графен у промислових масштабах і при відносно низьких витратах. Крім того, ОГ і ВОГ зручні для переробки і можуть бути виготовлені або самостійно зібрані в макроскопічні композиційні матеріали з контрольованими мікроструктурами для застосування в різних галузях.

Наприклад, композити з відновленого оксиду графену і полімеру з молекулярними відбитками для електрохімічного сенсорного виявлення 4-нітрофенолу використовують як елементи розпізнавання в побудові електрохімічного датчика для 4-нітрофенолу, а графенові нанолісти використовують як провідну добавку для підвищення ємнісних характеристик $\alpha\text{-MnO}_2$.

Запропоновано також зручний екологічний метод відновлення оксиду графену з овочевої зелені. Найважливіші переваги методу – велика кількість відновника, екологічна чистота, економічна ефективність і простота відділення продукту із суміші. Усунення канцерогенних барвників та антиоксидантні властивості виготовленого ВОГ мають безліч застосувань. Таким чином, спосіб може бути використаний для великомасштабного виробництва ВОГ.

Варто зауважити, що іноді ВОГ прирівнюють до графену, вважаючи його ідентичним, проте під впливом агресивного окиснення та відновлення з'являється додаткова порція дефектів і відповідно змінюється якість матеріалу, що в свою чергу впливає на потенційні можливості застосування.

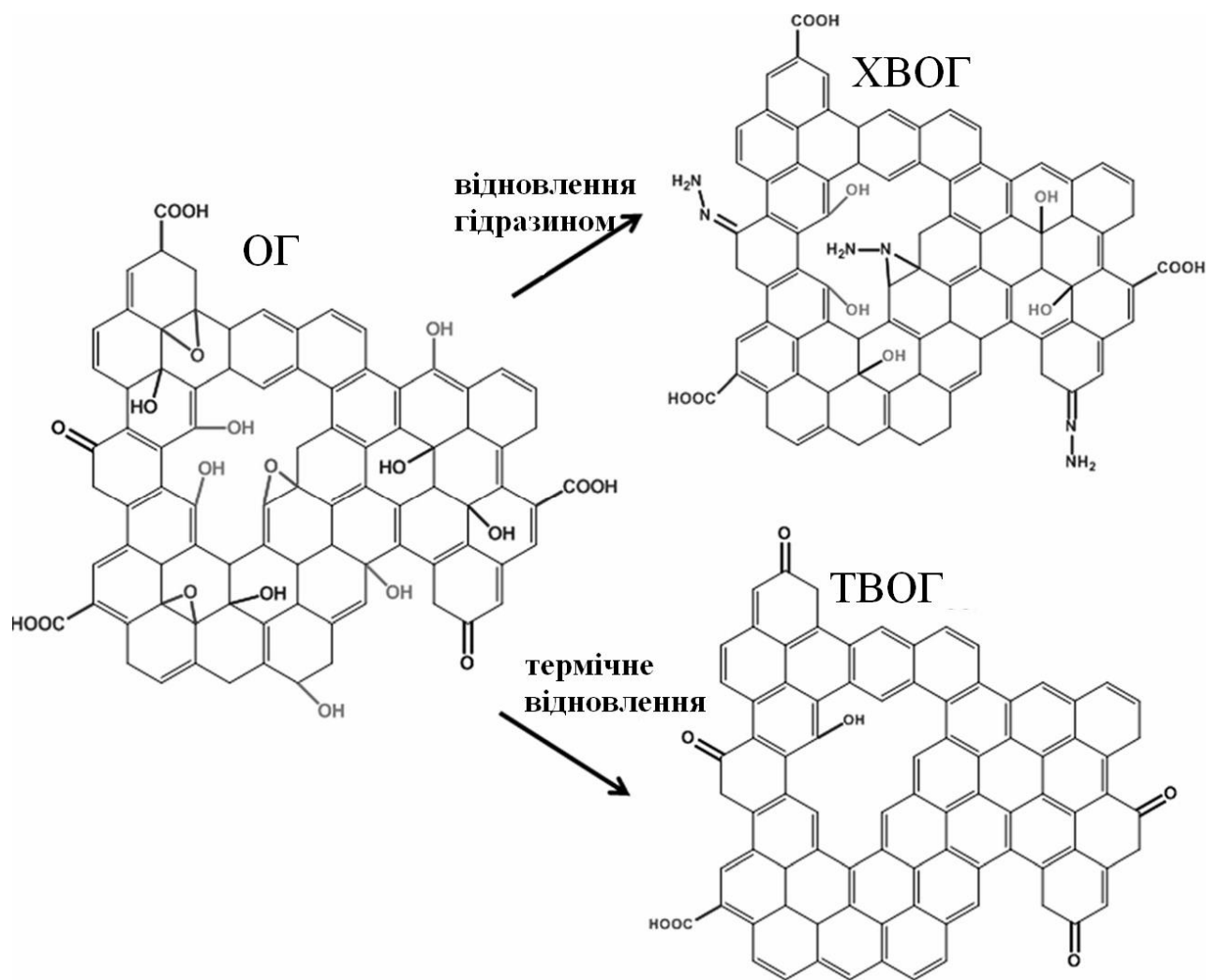


Рис. 11. Схематичне зображення структур ОГ, хімічно (ХВОГ) та термічно ТВОГ) відновленого ОГ

На рис. 11 наведено схематичне зображення структури оксиду графену та хімічно (ХВОГ) і термічно відновленого оксиду графену (ТВОГ). Автори показали, що можна модулювати ширину забороненої зони шляхом хімічного або термічного відновлення.

В роботі синтезований «модифікованим» методом Hummers оксид графіту, змішували з аліквотою дистильованої води або водного розчину поліфосфату натрію, та піддавали ультразвуковій обробці протягом 20–25 хв (130 Вт, 22 кГц). Отримані стійкі до агрегації колоїдні розчини оксиду графену стабілізували поліфосфатом натрію. Опромінення таких колоїдів світлом, що відповідає $\pi\pi^*$ -смузі поглинання кисневмісних функціональних груп оксиду графену викликає його відновлення.

Шульга з співавторами змішували водні суспензії нанолістів оксиду графену (НЛОГ), одержані ексfolіацією оксиду графіту, з розчинами барвників. Встановили, що додавання таких барвників як нейтральний червоний, діамантовий зелений і родамін Ж призводить до руйнування водної суспензії НЛОГ і випадання оксиду графену в осад. Відмиті від надлишку барвника осад утворили при повторному диспергуванні стійкі суспензії забарвлених НЛОГ у воді або диметилформаміді. Забарвлення нанолістів оксиду графену супроводжується зміщенням основних смуг поглинання

барвника в бік більших довжин хвиль. Встановлено також, що стійкість барвника до ультрафіолетового опромінення при нанесенні його на НЛОГ істотно збільшується.

Синтезований методом Brodie оксид графіту піддавали дії ультразвуку протягом 3 год, а потім графітоподібні частинки екстрагували етанолом або толуолом. Встановили, що 9,10-дигідроантрацен є найефективнішим відновником для оксиду графіту, який дозволяє отримати графеноподібні частинки з атомним співвідношенням C/O = 0.03.

Відновлені шари оксиду графену виявляють значний вплив на ємність анодів літій-іонних батарей на основі олова. А ОГ, легований нітрогеновмісними функціональними групами, виявляє кращі ємнісні характеристики, ніж термічно та хімічно відновлений.

Оксид графену можна легко модифікувати для конкретних застосувань завдяки великій кількості кисневмісних функціональних груп; крім того, можливе утворення ковалентних зв'язків між графеновим матеріалом і макромолекулами. З метою поліпшення змішуваності між оксидом графену та полімерами проводять його модифікацію. При цьому важливо дослідити поверхню хімічно отриманих графенів, оскільки саме вона визначає шлях подальших досліджень.

В залежності від подальшого призначення матеріалу визначаються умови функціоналізації.

Нанопористий графіт і нанопори оксиду графену надають нові можливості для створення нового класу надтонких, з високою густиною потоку, енергоефективних водоочисних мембран. Мембрани з ОГ показали чудові властивості антиобростання проти поширених бактерій, які передаються через воду, що, в кінцевому рахунку, подовжить термін служби мембран і енергоемність процесів очищення води. Для подальшого вдосконалення властивостей антиобростання ОГ-мембран дуже важливо збалансувати обростання і зниження ємності потоку. Це можна зробити поліпшенням протимікробної ефективності та механічної міцності автономних мембран. На сьогодні дослідження виявили недоцільність використання ОГ-мембран для демінералізації, оскільки проникаюча здатність водних розчинів солей важких металів (наприклад, Mn^{2+} , Cd^{2+} і Cu^{2+}) значно нижчі, ніж у лужних солей (рис. 12), що обумовлено жорсткою координацією між іонами важких металів і функціональними групами, які знаходяться на поверхні шарів ОГ. Це робить мембрани з ОГ зручними для відфільтровування окремих іонів, а отже, перспективними для створення бар'єрних фільтрів і очищення стічних вод.

Відомі також мембрани з композитів на основі ОГ, модифікованого поліакрилонітрилом.

Результати свідчать про можливість застосування ОГ в таких галузях, як роздільні бар'єри і водоочисні системи. Вдосконалення та більш глибоке розуміння кінетики в реальних умовах оберненого осмосу може призвести до систематичного проектування та оптимізації мембран для опріснення на основі графену, які можуть запропонувати значне поліпшення якості і збереження енергії.

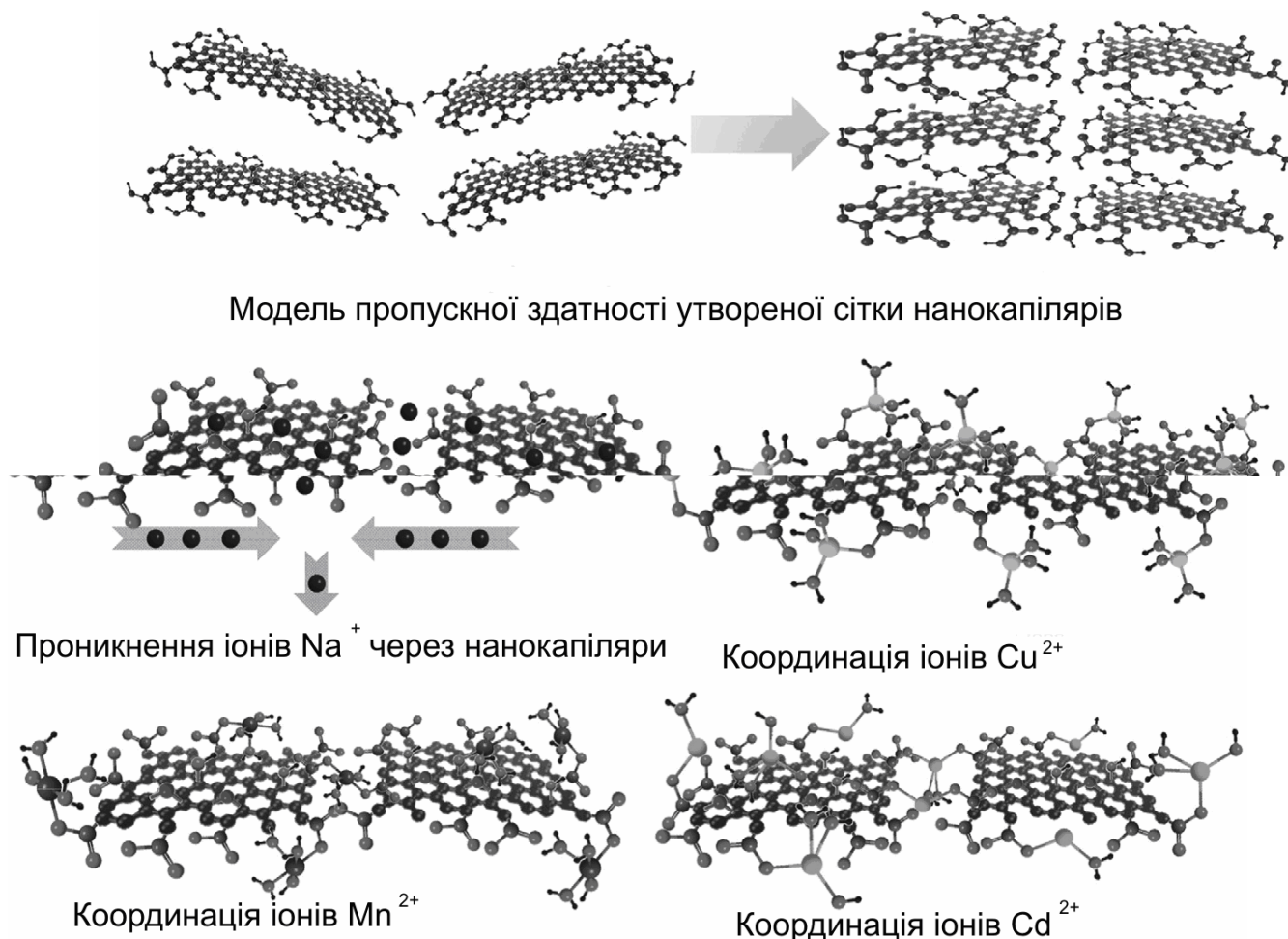


Рис. 12. Схематична ілюстрація мембрани з ОГ і її взаємодії з різними іонами, запропонована в роботі

ОГ зручно спершу модифікувати для кращого утримування катіонів металів та підвищення сорбційної ємності. Експериментальні результати показують, що N-(триметокси-силілпропіл) етилендіамінтриоцтова кислота-ОГ можна повторно використовувати після промивання HCl , що зручно застосовувати для екологічного очищення. На рис. 13 наведено хімічну структуру композиту N-(триметоксисилілпропіл) етилендіамінтриоцтова кислота-ОГ і його взаємодія з катіонами важких металів.

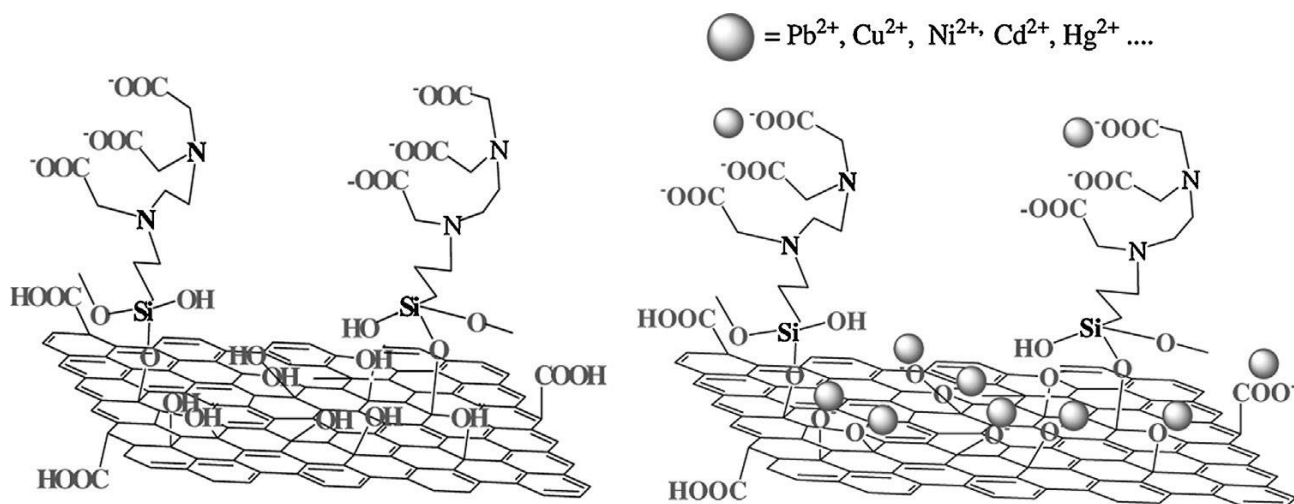


Рис. 13. Хімічна структура композиту N- риметоксисилілпропіл) етилендіамінтриоцтова кислота-ОГ (ліворуч) і його взаємодія з катіонами важких металів (праворуч).

Графенові матеріали з ієрархічною структурою пор та високою питомою поверхнею для хімічного легування та функціоналізації поверхні газами (H_2 , CH_4 , CO_2 , N_2 , NH_3 , NO_2 , H_2S , SO_2 , та ін.) обумовлюють активне вивчення адсорбції газів, їх збереження та подальше вивільнення. Ряд нових сорбентів на основі оксиду графену покладено в основу перспективних технологій завдяки таким перевагам, як велика питома поверхня, висока адсорбційна ємність і висока сумісність, а багатий електронами двобічний поліциклічний ароматичний каркас робить ОГ прекрасним аналітичним адсорбентом, який можна використовувати для очищення стічних вод.

Застосування оксиду графену як сорбента в аналітичній хімії проаналізовано в огляді, присвяченому переважно останнім дослідженням графенових матеріалів, та показано підвищену адсорбцію органічних сполук, іонів металів в процесах твердо фазної екстракції.

Запропонований каталітичний матеріал на основі відновленого графену для значно ефективніших кисневих електродів паливних джерел струму: робоча густина струму відновлення кисню на такому електроді перевищує аналогічні характеристики прототипу. Окрім того, немає потреби в нанесенні каталізатора, тому що власне відновлений графен є хорошим каталізатором. Використання, як відновника, нетоксичного реагента гіпофосфіту натрію також буде сприяти створенню екологічно чистого виробництва джерел струму.

Композити, наповнені ОГ, – це, можна сказати, нова галузь в науці, оскільки з'явився цілий спектр можливих напрямків їх використання. Наприклад, нові поверхнево-стабілізовані графеново-поліанілі нові композитні нановолокна для використання в суперконденсаторах.

Графіт і графен на нанорівні, як правило, сумісні з органічними полімерами через притаманну їм тенденцію до агрегації. Їх використання зазвичай вимагає модифікації з утворенням органічного ковалентного зв'язку, сполучення методом π - π нековалентної взаємодії, або іншими методами, такими як електрохімія. Якість дисперсії можна підвищити за рахунок окиснення і хімічних процесів дериватизації.

Порівнюючи оксид графену, твердий розчин FeCoV та оксид графену, вкритий FeCoV, виявили, що з усіх цих нанонаповнювачів з концентрацією 30 % в епоксидній матриці оксид графену, вкритий FeCoV, виявляє максимальне поглинання НВЧ випромінювання.

Структурно-спрямовуюча роль графену в синтезі металорганічних каркасних структур показана в роботі. Можливість створення наногібридів використовуючи само збірний механізм формування описано в, схематичне зображення покращеного механізму утворення наногібридів ВОГ/ α - $Bi_2Mo_3O_{12}$ показано на рис. 14.

Папір з ОГ – ще одна інновація. Багатошарова композитна структура, сформована довільним укладанням площин (шарів) оксиду графену, є перспективним матеріалом для нових наноелектромеханічних застосувань. Моделювання молекулярної динаміки для з'ясування структурномеханічних властивостей зразків паперу з ОГ показали, що властивості цих композитів, по

суті, контролюють сітки водневих зв'язків, які виникають між функціональними групами графенових площин та молекулами води в міжшарових порожнинах. Сухі листи ОГ структурно більш компактні і більш жорсткі, порівняно з вологими. Крім того, жорсткість цих паперових матеріалів зростає з щільністю функціональних груп за рахунок більшої адгезії між шарами. Проведені дослідження вказують на можливість контролю структурних і механічних властивостей паперу з ОГ методом різного ступеня функціоналізації окремих пластинок, а також загального вмісту води в матеріалі. Нарешті, оскільки механічна поведінка цього композиту контролюється в основному сіткою водневих зв'язків, можна також передбачити регулювання міцності паперу функціоналізацією окремих пластинок іншими видами атомів (функціональні групи, які здатні утворювати водневі зв'язки з водою).

Формування ОГ-паперу з водної суспензії на підкладці приводить до утворення потовщень по периметру паперу.

Для приготування провідних плівок колоїдна суспензія оксиду графену не лише низькозатратна, зручна для великомасштабного серійного виробництва, а ще й сумісна з новими технологіями, заснованими на гнучких підкладках. Вона довела свою ефективність у поліпшенні оптородуктивності (якості візуального сприйняття) при додаванні до прозорих провідних плівок. Надійні та відтворювані гістерезис і поляризаційна поведінка спостерігались в тонких плівках ОГ, вкритих полімером.

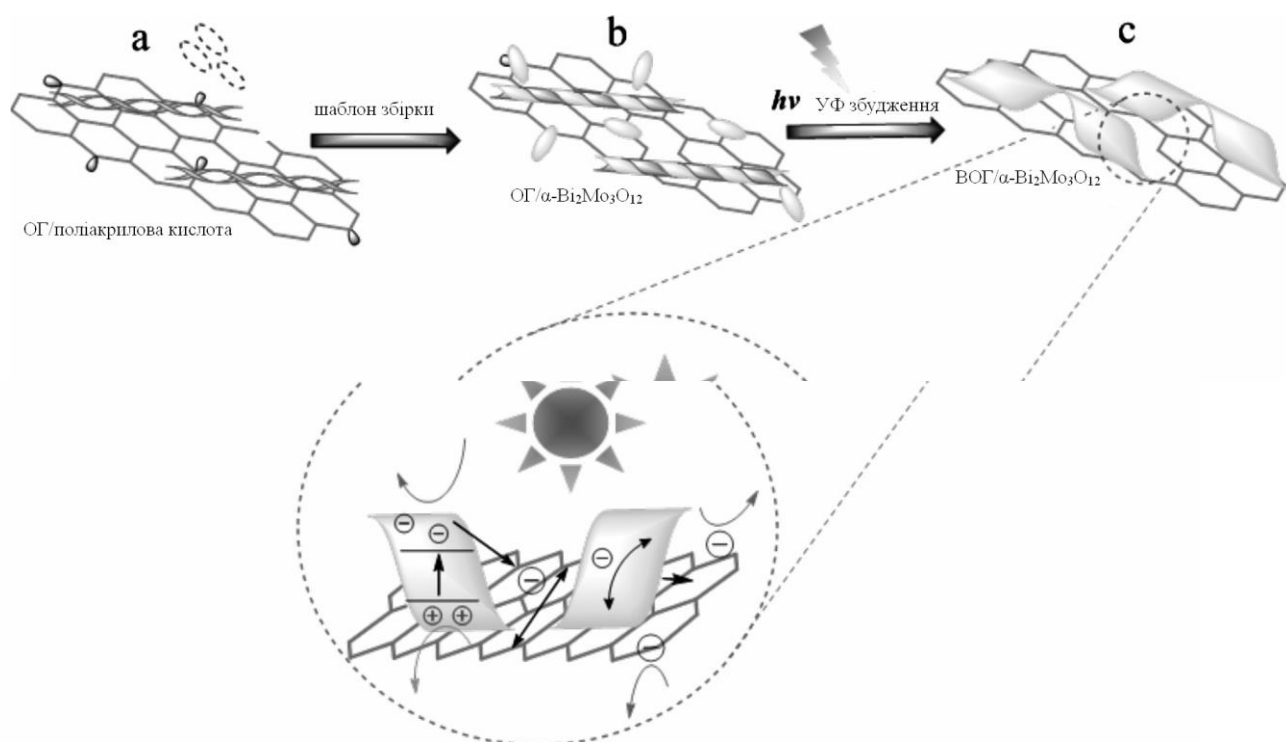


Рис. 14. Схематичне зображення механізму утворення наногібридів ВОГ/ α - $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

Була розроблена нова методика модифікації оксиду графену шляхом двостадійного метилювання. Як метилюючі агенти на першій стадії

використовували триметилортоформіат, на другій – метилйодид. Отриманий після модифікації продукт був використаний як підкладка для формування наночастинок родію. Композит, що являє собою наночастинок Rh на поверхні модифікованого оксиду графену, був охарактеризований сучасним комплексом методів фізико-хімічного аналізу. Відповідно до даних рентгенофлуоресцентного аналізу, вміст родію в нанокompозиті склав 4 %, а розмір наночастинок металу – 2–3 нм. Отриманий композит на основі наночастинок родію на поверхні модифікованого оксиду графену був успішно використаний як каталізатор в реакції гідроформілювання олефінів (стиролу, 4-метілстиролу, 4-бром-стиролу та ін.) у ряді розчинників. При цьому було показано, що при використанні даного каталізатора 100 % конверсія досягається за 4 год.

Розуміння різних хімічних властивостей графену сприяло його застосуванню у високопродуктивних пристроях, які генерують і зберігають енергію.

Зберігання електричної енергії актуальне як ніколи. Необхідність створення портативних електричних систем зберігання зростає і оксид графену може бути саме тим матеріалом, що дозволить задовольнити потреби ринку. В силу міцності і гнучкості графенової плівки, можна створювати конденсатори так само надзвичайно гнучкі і міцні. Цю властивість можна використовувати для виробництва багатошарових суперконденсаторів великої місткості і довільних форм, що дозволить використовувати їх як джерела енергії для електромобілів, мобільних телефонів, ноутбуків, планшетних комп'ютерів та інших пристроїв. Наприклад, відомі високо еластичні електроди з відновленого ОГ з одношаровими вуглецевими нанотрубками для пристроїв зберігання енергії та синтез композиту Cu_2O /відновлений оксид графену як анодних матеріалів для літій-іонних акумуляторів.

Оксид графену завдяки наявності функціональних кисневмісних груп на його поверхні, може виступати як перспективний носій для наночастинок, що використовуються в каталізі. Крім оксиду графену, існують також продукти його ковалентного модифікування, які отримали свій розвиток в першу чергу для вирішення проблеми агрегації оксиду графену в різних розчинниках і подальшого поліпшення його дисперсності і стабільності, а також збільшення сумісності з іншими різними об'єктами. Завдяки доступності великої площі поверхні, ОГ можна використовувати в гетерогенному каталізі.

Графен та ОГ перспективні не лише для електронних і хімічних застосувань, а й для біомедичних, таких як, точні біодатчики на основі оксиду графену, що викликають гасіння флуоресценції, підвищення клітинного диференціювання і зростання (відновлення клітин), графен з лазерною десорбцією/ іонізацією використано для мас-спектрометрії. Біосумісні і гідрофільні матеріали на основі оксиду графену мають широкі можливості застосування в біомедичній інженерії та біотехнології. На рис. 15 показано можливі напрямки біомедичного застосування.

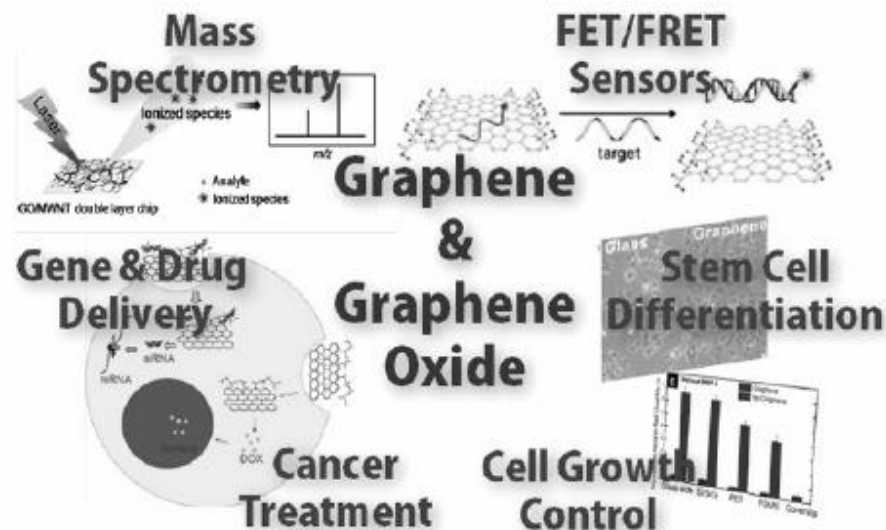


Рис. 15. Можливі напрямки біомедичного застосування

Останні напрямки – застосування графену і ОГ для медико-біологічних досліджень і отримання графенових матеріалів, призначених для біомедичних потреб. Функціоналізовані графенові біосистеми з унікальними властивостями використовують для створення біологічних платформ, біосенсорів та біопристроїв (рис. 16).

Чеські вчені запропонували метод синтезу інтенсивно блакитних і зелених графітових квантових точок. Для приготування використовували новий вдосконалений метод, з використанням промислової інтенсивної кавітації в герметичному ультразвуковому реакторі періодичної дії. Приготований графен у кількісних співвідношеннях перетворювали в оксид графену традиційним методом Hummers.

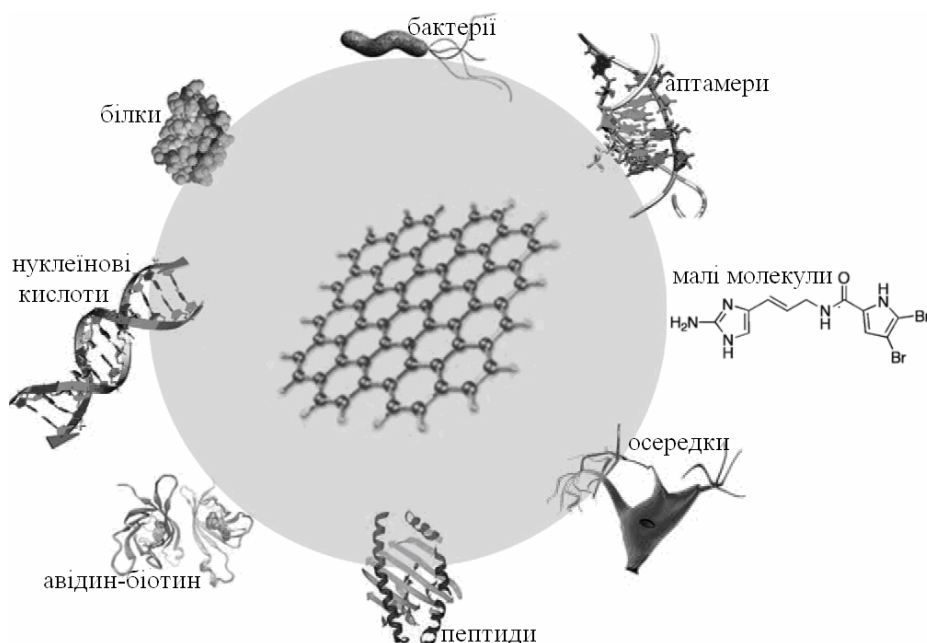


Рис. 16. Графен і похідні його функціоналізації авідин-біотинами, пептидами, білками, аптамерами малих молекул, бактерій і клітин через фізичну адсорбцію або хімічну кон'югацію.

Графенові квантові точки готували в один етап дефлегмацією оксиду графену в різних розчинниках (етиленгліколі, поліетиленгліколі, диметилформаміді і диметисульфоксиді та *n*-метил-2-піролідоні) при атмосферному тиску. Завдяки їх люмінесцентним властивостям, стабільності, біосумісності при низькій токсичності і високій розчинності у воді ці графенові квантові точки зручно використовувати як зонди для високо-контрастної біовізуалізації і біосенсорних датчиків. Однією з основних переваг є простота приготування, а використовуючи розроблену методику для синтезу графену, можна підготувати десятки або сотні грамів високоякісного продукту, який легко і безпечно перетворюється на оксид графену. Процеси синтезу графітових квантових точок відбуваються при атмосферному тиску і при низьких температурах з високим виходом цільового продукту. Ці характеристики дозволяють створити промислове виробництво стабільних, дешевих, нетоксичних і дуже ефективних люмінесцентних засобів на основі оксиду графену.

Синтетичні біоміметичні наноматеріали, розроблені на основі властивостей природних матеріалів органічного та неорганічного походження, інтенсивно досліджуються вченими усіх країн. Поліпшення інтеграції біоміметичних наноматеріалів в організм людини є підставою для подальших наукових розробок у галузі біології, хімії, медицини для їх подальшого впровадження в медичну практику як нових наноматеріалів із метою застосування для профілактики, діагностики і лікування різних захворювань. Розробка високобіосумісних, еластичних та міцних біоміметичних наноматеріалів є важливим питанням регенеративної медицини. Вдосконалення методів досліджень біоміметичних матеріалів дозволило адекватно імітувати супрамолекулярні процеси самоорганізації в біосистемах живих структур (рис. 17).

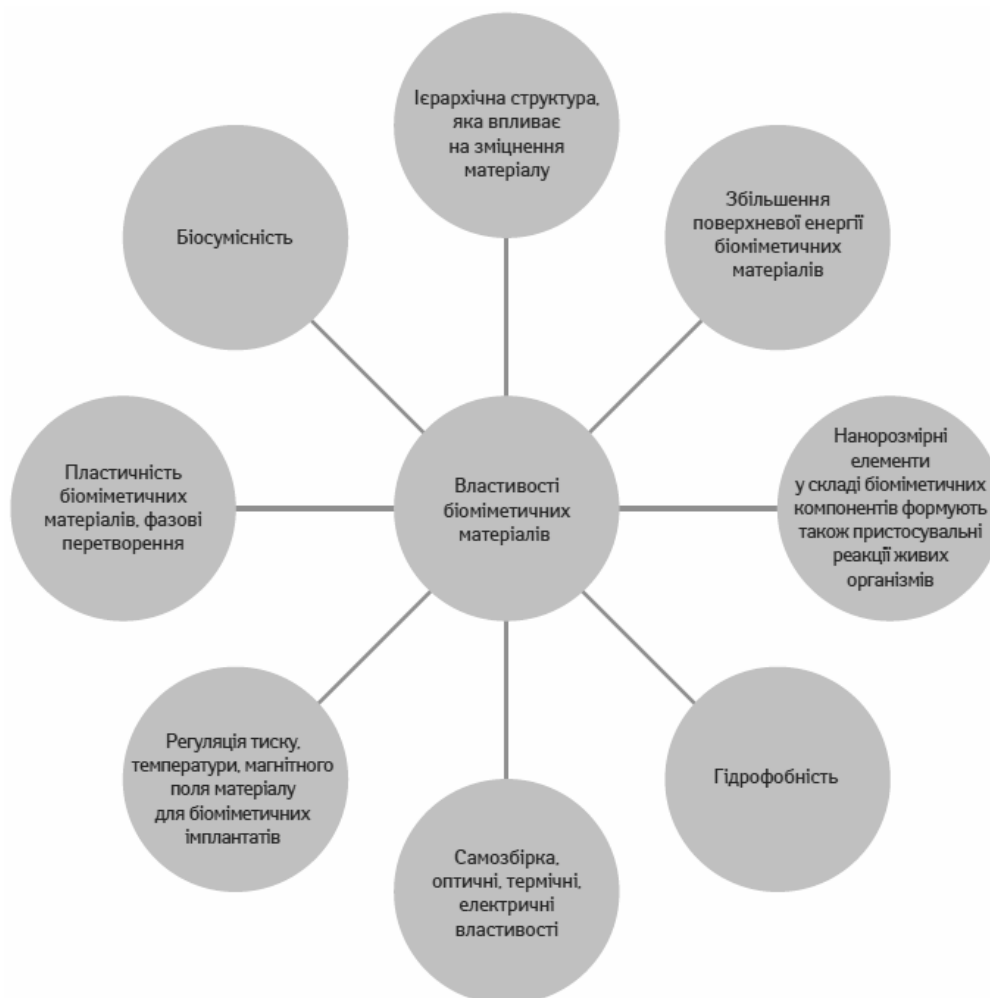


Рис. 17. Основні фізико-хімічні властивості біоміметичних матеріалів

Біоміметричний ансамбль з полідофамінових шарів на графені використовували для очищення води від домішок і утилізації забруднюючих речовин. Типову процедуру синтезу відновленого оксиду графену, вкритого полідофаміном, можна поділити на три етапи: (1) дофамін перетворює ОГ на ВОГ; (2) рН індукована спонтанна полімеризація дофаміну та осадження з прекурсорів полідофаміну на поверхню ВОГ; (3) подальше зростання кількості первинних частинок полідофаміну і самозбірка у великі кластери полідофаміну.

Крім того, нашарування полідофаміну на поверхні графенових шарів можна використовувати як універсальний шаблон для створення 2D структур з мінералізованими хімічно незв'язаними наночастиноками металів і дослідження каталітичної здатності і адсорбції іонів важких металів. Крім того, дофамін можна використовувати як відновник для низькотемпературної збірки з пористого 3D гідрогелю через π - π взаємодію і полідофамінову полімеризацію. Зібрані полідофаміновографенові аерогелі можна використовувати як перспективний адсорбент для видалення масел, органічних розчинників і барвників із забрудненої води.

В Китаї розробили простий і швидкий біосенсор з високою вибірковою чутливістю для виявлення модулів малих органічних молекул на основі взаємодії між ОГ аптамерами в потрібному місці. Завдяки ефективному дальньому резонансу передачі енергії між графеном і органічними барвниками, ОГ має достатньо енергії, для тушіння флуоресценції аптамерів. Як результат,

фоновий сигнал для виявлення є низьким і, таким чином, була досягнута висока чутливість аналітичного методу. Крім того, специфічне розпізнавання аптамерів і його результат створили метод з відмінною стратегією для високоселективного детектування модулів малих органічних молекул. Цей аналітичний метод був успішно застосований для виявлення 2,3,10,11-тетраметокси-8-метилдибензо[а,г]пентахіноліну (рис. 18) у відносно складних пробах, таких як зразки сечі і клітин. Цей метод може бути поширений для застосувань, пов'язаних з зондуванням, моніторингом навколишнього середовища, фармацевтичними аналізами, і біологічною візуалізацією.

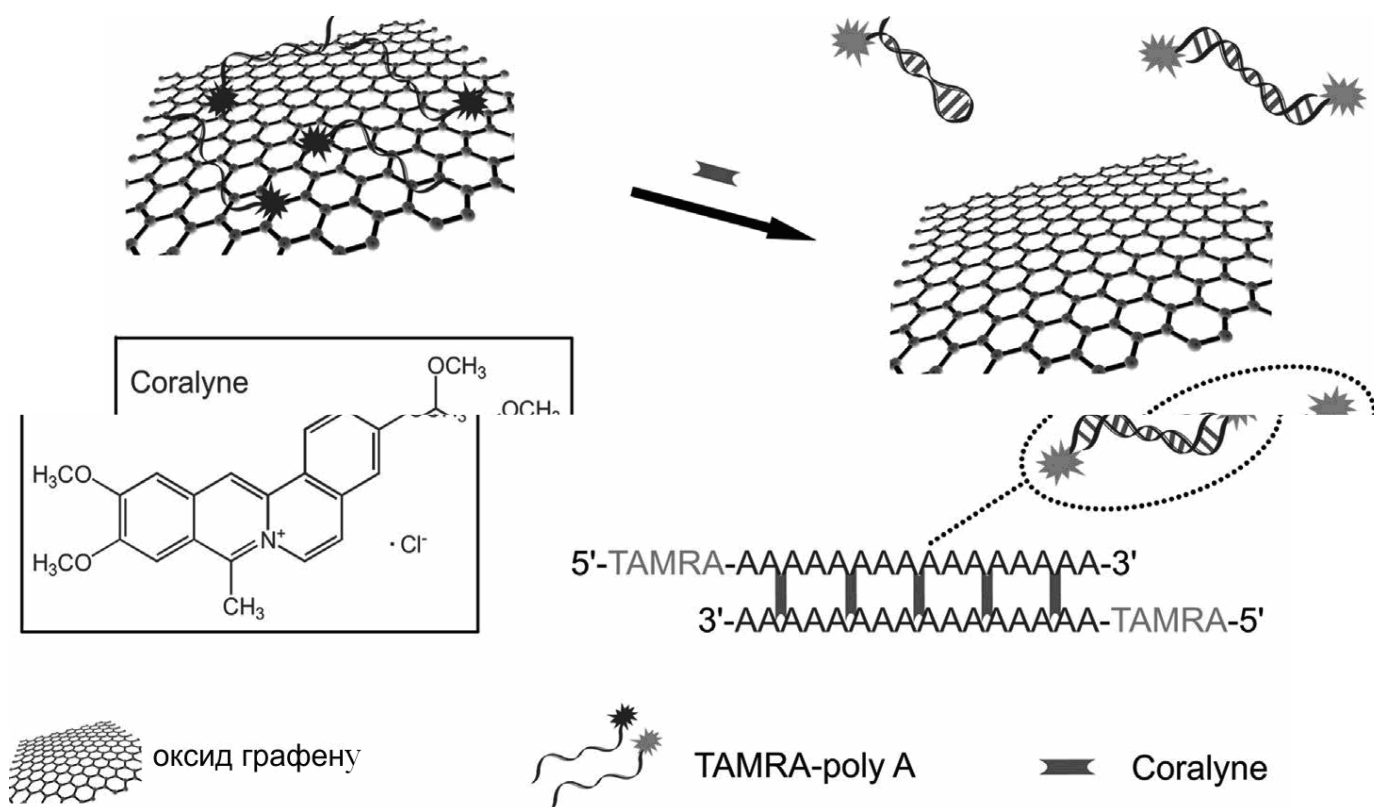


Рис. 18. Специфічне розпізнавання аптамерів

Графен і ОГ – хороші носії протипухлинних препаратів. Це робить їх зручними, щоб об'єднати хіміотерапію з фото термотерапією для адресної доставки ліків і лікування без використання додаткових носіїв лікарських засобів. Підвищення температури, викликане лазером, може сприяти вивільненню лікарського препарату із графенового матеріалу. Їх вплив робить клітини більш стійкими до теплової обробки. Синергетичні ефекти сприяють більш ефективній обробці.

ОГ та його похідні виявляють також антимікробну дію.

Незважаючи на успіхи, поки ще занадто рано робити якісь висновки про біомедичну доцільність використання графенових наноматеріалів. Хоча в дослідженнях спостерігається низька токсичність нанорозмірних графену і ОГ, схильність графенових матеріалів до біологічного розкладання залишається серйозною проблемою. Проблеми використання цих матеріалів для біомедичних застосувань обговорюються більш детально в огляді. Довгострокові (3 місяці) дослідження *in vivo* фармакокінетики,

біорозповсюдження і токсичності пегілірованих графенових нанолістів у мишей після внутрішньовенного введення виявили, що вони в основному накопичуються в тому числі у ретикулоендотеріальній системі печінки та селезінки, яка поступово очищується. Нанолісти дають відчутну токсичність в дозі 20 мг/кг.

Одна з проблем – діагностика ракових захворювань. Унікальні оптичні, електричні та інші властивості ОГ дають можливість створювати нові типи оптичних, електрохімічних, біосенсорів для виявлення біомаркерів (індикаторів ракових захворювань на ранніх стадіях). Наприклад, використання графену, ефективного гасителя флуоресценції, дозволило авторам різко підвищити чутливість оптичного біосенсора. Цей біосенсор, що працює за принципом гасіння-відновлення флуоресценції, включає в себе графен і приєднаний до нього пептид з флуоресцентною міткою. Графен гасить флуоресценцію, але коли пептид зв'язується з білком-мішенню (в даному випадку це циклін A2, індикатор раку грудей, печінки, легені та ін.) і відривається від графену, флуоресценція відновлюється. Сенсори такого типу були розроблені і на основі оксиду графену. Графен здатний значно підвищити ефективність електрохімічних іммуносенсорів – на ньому можна розмістити величезну кількість розпізнавальних елементів. У деяких роботах пропонується додатково використовувати функціоналізацію наночастинками (Au, та ін.). Графен і наноматеріали на його основі також застосовують для безпосереднього пошкодження ракових клітин. Одна з методик використовує взаємодію антитіл, іммобілізованих на графені або ОГ, з клітинами-мішенями (антигенами).

Є перспективи застосування ОГ в системах адресної доставки діагностичних і лікарських засобів. Автори огляду наводять приклади успішного використання графену, ОГ, гібридів ОГ з магнітними наночастинками як носіїв протиракових препаратів, нуклеотидів, пептидів, флуоресцентних агентів для отримання зображення живих клітин. Експерименти *in vivo*, *in vitro*, *ex vivo* показали, що застосування з'єднаних хімічним зв'язком ОГ і антитіл (з радіоактивною міткою) підвищує ефективність позитронної емісійної томографії для клінічної онкології.

Вчені з університету Халла зробили черговий крок у боротьбі з раковими захворюваннями, розробивши більш ефективний принцип доставки в тканини пухлини наночастинок, які несуть на собі особливі речовини – фотосенсибілізатори. Після цього залишається лише опромінити тканину світлом, виробленим лазером, і злоякісна тканина почне гинути.

Фотодинамічна терапія являє собою метод лікування онкологічних, пухлинних захворювань, деяких захворювань шкіри або інфекційних захворювань, заснований на застосуванні світлочутливих речовин – фотосенсибілізаторів і видимого світла певної довжини хвилі. Сенсибілізатор вводиться в організм, найчастіше внутрішньовенно, і накопичується в тканинах пухлини. Потім уражені патологічним процесом тканини опромінюються світлом з необхідною довжиною хвилі. Поглинання молекулами фотосенсибілізатора квантів світла в присутності кисню призводить до фотохімічної реакції, в результаті якої утворюється синглетний кисень, що викликає некроз клітин пухлини.

Дослідників з британського університету Халла привернула здатність наночастинок транспортувати різні молекули до цільових тканин в організмі. Вчені розмістили на одній наночастиці молекули двох видів фотосенсибілізаторів, всередині і на поверхні наночастинок, для того, щоб збільшити кількість одержуваного синглетного кисню. При цьому самі наночастинок були сконструйовані таким чином, щоб потрапляти саме в потрібні хворі тканини.

Поки пухлина невелика, її клітини отримують харчування і кисень за рахунок дифузії, проте у міру зростання тканини виникає необхідність у кровопостачанні. Стінки новоутворених судин не такі міцні, як у здорових, Chen з колегами змогли створити наночастинок такої конфігурації, яка дозволяє їм проникати через стінки новоутворених судин і накопичуватися в тканинах пухлини. Поки наночастинок перебувають в потоці крові, вони чітко утримують молекули фотосенсибілізаторів, але під впливом світла, перебуваючи в тканинах пухлини, вони легко їх вивільняють. В даний час учені провели практичні випробування на пухлинах товстої кишки і з'ясували, що використання наночастинок ОГ дійсно істотно підвищує ефективність фотодинамічної терапії.

Нанорозмірні графен і оксид графену є фотолюмінісцентними через наявність заборонених зон і ребер/дефектів. Відмінна світлостійкість цих наноматеріалів робить їх кращими за молекулярні барвники для біологічної візуалізації. Вони також можуть виробляти інтенсивний жар при лазерному опроміненні, що дозволяє їм слугувати фототермічними агентами для лікування раку. Дослідження фотолюмінесценції цих матеріалів, їх застосування для біологічної візуалізації та фототермічної терапії раку сприяє подальшому поширенню біомедичних застосувань графенових наноматеріалів. Синергетична терапія, яка поєднує в собі хіміотерапію і фототермічну терапію з використанням цих матеріалів, питання і проблеми для їх подальших досліджень і медичних застосувань проаналізовано в роботах. Композит термoplastичного поліуретану, наповненого оксидом графену, використовували для електропрядіння судинних трансплантатів малого діаметра. Відновлений силанізований оксид графену в епоксидно-поліуретановій матриці утворює композит з покращеними термічними і механічними властивостями.

Графен і його похідні привертають значну увагу дослідників, обумовлену можливістю застосування в різних галузях, включаючи медицину. Тим не менш, дослідження ОГ та відновленого ОГ вказали на серйозний токсичний вплив цього наноматеріалу на клітини і організми. Було встановлено, що ОГ викликає високе тромбоутворення у мишей і викликає сильну агрегаційну реакцію тромбоцитів людини. Оскільки тромбоцити відіграють центральну роль у формуванні гемостазу і тромбоутворення, тромбоемболічна токсичність ОГ обмежує можливість потенційних біомедичних застосувань. Хімія поверхні наноматеріалів є критичним фактором, що визначає біосумісність, і, таким чином, по-різному функціоналізовані наноматеріали мають різноманітну клітинну токсичність. Модифіковані амінами вуглецеві нанотрубки мають цитозахисну дію, вищу, ніж у їх відносно токсичних карбоксильних аналогів. У роботі оцінювали вплив аміномодифікованого графену на реактивність

тромбоцитів і показали, що аміномодифікований графен (G-NH₂) абсолютно не виявляє стимулюючу дію на тромбоцитах людини, так само як і не викликає легеневої емболії та тромбоемболії у мишей після внутрішньовенного введення. Крім того, він не викликає лізису еритроцитів, ще одного важливого клітинного компонента в крові. Ці дані різко контрастують з результатами для ОГ і відновленого ОГ. Автори дійшли до висновку, що G-NH₂ не наділений тромботоксичністю, на відміну від інших широко досліджених похідних графену і, таким чином, потенційно безпечний для *in vivo* біомедичних застосувань.

Проблеми та можливості, пов'язані з термічною нестійкістю ОГ, такі як потенційний ризик пожежі під час великомасштабного виробництва і транспортування, вимагають обережного відношення..

ВИСНОВКИ

Оксид графену активно вивчають протягом останніх п'яти років з метою застосування в найрізноманітніших галузях. Накопичена велика кількість фактів, які підтверджують цінні характеристики цього матеріалу. Але перш ніж можна буде його активно застосовувати в реальних умовах, потрібно додатково дослідити ще кілька важливих питань:

1. **Екологічність.** Наскільки його токсичність може впливати на живі організми та навколишнє середовище. Особливо враховуючи біонаправленість багатьох досліджень та застосування в медицині на клітинному рівні.

2. **Процеси самозбірки та самоорганізації,** які характерні для ОГ, як високоенергетичного та хімічно активного матеріалу з надзвичайно високою площею поверхні, що легко вступає в фізичну та хімічну взаємодію. Наскільки ми можемо промодельовувати можливі варіанти, як їх контролювати та при потребі направляти.

3. **Стійкість у часі.** Зберігання та транспортування суспензій ОГ та матеріалів на його основі вимагає особливої уваги, оскільки він може вступати в процеси самозаймання. Не менш важливим та відкритим є питання збереження якості матеріалу: він активно взаємодіє з навколишнім середовищем, тому потрібно враховувати, в яких умовах зберігають та транспортують ОГ.

4. **Відсутність прийнятних стандартів класифікації** похідних графену на основі хімічних і фізичних властивостей перешкоджає біологічному застосуванню похідних графену. Розробка ефективних медичних препаратів і приладів вимагає стабільної біофункціоналізації похідних графену у фізіологічних умовах з мінімальними втратами їх унікальних властивостей. Для терапевтичних застосувань, дослідники повинні побудувати стандартизацію похідних графену і вивчати біофункціоналізацію графену, щоб чітко розуміти, як клітини реагують на вплив похідних графену.

Хоча залишається багато складних питань, початкові багатообіцяючі результати в різних галузях вказують на значний потенціал для похідних графену в біомедичних дослідженнях. ОГ – це, фактично, нова форма окисненого вуглецю (або графіту), який широко вивчається та використовується протягом останнього століття. Майже всі напрямки використання активного вугілля (каталізатори та носії каталізаторів, сорбція

газів та розчинених речовин, електроди та батареї, носії ліків та ін.) можна вдосконалити, використовуючи ОГ.

ОГ можна використовувати як ефективну підкладку для наночастинок металів, що виявляють каталітичні властивості. Взаємодія дисперсії оксиду графену з іонами металів (Ag^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+}) у воді супроводжується збиранням шарів оксиду графену в каркасні структури – композиційні матеріали нового типу.

Необхідність пошуку альтернативних способів генерації і зберігання енергії, збільшення ефективності її використання і транспортування, з метою скорочення забруднень та виснаження навколишнього середовища, зумовлює актуальність вивчення ОГ. А наявність в Україні корисних копалин графіту робить її конкурентно спроможною в активній діяльності з впровадження графеновмісних продуктів у промислове використання.