

УДК 543.4, 543.5, 544.076.2

## ПОЛУЧЕНИЕ И АНТИОКСИДАНТНЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДА ГРАФЕНА

И.В. Михеев, Д.-М.В. Ратова

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

\*e-mail: mikheev.ivan@gmail.com

**Введение.** Оксид графена (ОГ) представляет собой углеродный материал на основе графена, состоящий из  $sp^2$  кластеров, окруженных  $sp^3$  атомами углерода, соединенных с кислородосодержащими группами. Одним из основных преимуществ оксида графена является его способность легко диспергироваться в воде и других растворителях, что делает его универсальным и удобным в работе. Благодаря своим уникальным свойствам данный материал вызывает все больший интерес в научном сообществе, так он успешно используется в электрохимических и биосенсорах для определения пероксида водорода, глюкозы, нуклеиновых кислот, белковых маркеров, холестерина и других биологически значимых молекул. ОГ показывает себя как перспективный материал в обнаружении раковых опухолей и визуализации раковых клеток, например использование нанолитов ОГ *invivo* является перспективным материалом в области тонкопленочных технологий для создания микро- и оптоэлектроники из-за высокой электропроводности пленок оксида графена. Так, показано, что наногибриды на основе водных дисперсий вДОГ и  $Gd@C_{82}$  усиливают времена релаксации в магнитно-резонансной томографии *invivo* и *invitro*. В настоящее время активно проводят исследования ферментоподобных нанозимных свойств и использования ОГ в качестве поглотителей (скэвенджеров) биологически значимых свободных радикалов (активных форм кислорода, АФК) окислительного стресса.

Электрохимическая подготовка также является полезным методом для получения углеродных наноматериалов, таких как углеродные нанотрубки и графен (или оксид графена). Процесс включает приложение электрического тока к источнику углерода (в частности, прессованному графиту) в растворе электролита, что вызывает образование желаемых наноматериалов. Одним из преимуществ этого метода является возможность получения высококачественных углеродных наноматериалов с контролируемыми свойствами. Регулируя условия реакции, такие как тип и концентрация раствора электролита, можно адаптировать размер, форму и структуру наноматериалов для конкретных приложений.

**Цель работы** — разработать способ ультразвукового анодного электрохимического окисления графита для получения стабильных дисперсий оксида графена и проверить их антиоксидантную способность в модельных системах методом хемиллюминесценции по отношению к АФК.



Обзор существующих данных по электрохимическому синтезу оксида графена (ЭОГ) показывает, что подобный подход обладает рядом преимуществ, по сравнению с химическими методами окисления-расслоения графитовой структуры:

- (1) более экологичной и «зеленой» методикой получения,
- (2) в ходе синтеза преимущественно наблюдают меньшее количество дефектов в структуре и разрывов С–С связей внутри графеноподобной плоскости.

**Основные результаты.** В ходе работы предложен быстрый способ получения водных дисперсий оксида графена (ОГ) электрохимическим окислением графитового анода без предварительного интеркалирования окислителями с применением дополнительной ультразвуковой обработки в режиме модуляции. Электрохимический способ получения предлагает ряд преимуществ по сравнению с другими методами синтеза оксида графена, включая масштабируемость, низкую стоимость и контроль степени окисления. Однако это также требует тщательного контроля условий реакции, чтобы предотвратить чрезмерное окисление и деградацию оксида графена.

Выбраны оптимальные условия работы титанового зонда на основании предварительной оценки разрушения материала титанового зонда (оценены методом ИСП-АЭС), для более эффективного расслоения и окисления графита. Показано, что режим ультразвуковой модуляции 4/2 с (время работы / время релаксации) является наиболее результативным за счет малой коррозии материала зонда при сохранении оптимальной температуры синтеза, не превышающей 30–35 °С, и достижения наилучших характеристик получаемого продукта. Поддержание параметров синтеза позволяет поддерживать постоянную величину плотности тока, проходящего через ячейку, что делает методику более воспроизводимой.

Рассмотрены три случая анодного окисления графита с получением водных дисперсий оксида графена:

- (1) объединенное катодно-анодное пространство;
- (2) разделенное катодно-анодное пространство с солевым мостиком (3.5 М КСl);
- (3) отделение анодного пространства диализной мембраной 3,5 кДа.

В качестве катода применяли платиновую пластину.

Величины силы тока и напряжения представлены в

Таблица 1. Обнаружено, что уровень силы тока играет значительную роль для (1) получения высокоокисленного продукта и (2) также влияет на количество дефектов в получаемых вДОГ.

При низких значениях силы тока вДОГ содержит наименьшее количество дефектов, однако содержит низкое количество оксидных групп.

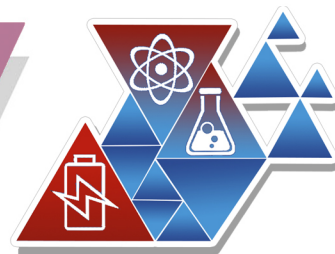


Таблица 1. Условия получения вДОГ.

№	Катодно-анодное пространство	Сила тока, А	Напряжение, В
1	Объединенное	3	12,3
2	Разделенное солевым мостиком	0,1	30
3	Отделенное диализной мембраной анодное пространство	2,5	10,6

Установлено, что подход к синтезу в разделенном катодно-анодном пространстве позволяет получать листы ОГ с меньшим количеством дефектов по сравнению с химическими методами или методами в совмещенном катодно-анодном пространстве и позволяет контролировать степень окисления материала (соотношение С:О) путем изменения плотности тока. Приготовленные образцы показали хорошую стабильность в течение более 7 месяцев.

Изучены спектральные и морфологические характеристики. Строение ОГ доказано методами молекулярной спектроскопии. В ИК-НПВО спектрах наблюдали основные полосы поглощения ( $\nu_{\text{O-H}}$  3300  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C=O}}$  1737 и 1113  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C-O-C}}$  1200  $\text{cm}^{-1}$  и ароматические  $\nu_{\text{C=C}}$  1580  $\text{cm}^{-1}$ ), характерные для ОГ. Соотношение С:О~3.7 определено методом РФЭС.

Методом хемиллюминесценции в системе люминол/Co(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> продемонстрированы антиоксидантные свойства (снижение уровня активности по отношению к основным формам АФК — до 25%) в отношении трех ключевых активных форм кислорода (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, супероксидного анион-радикала и гидроксильного радикала). Также показано, что приготовленные дисперсии ОГ не вызывают перекисного окисления липидов и фосфолипидов.

**Заключение.** В заключение электрохимический способ синтеза с применением УЗ зондов является многообещающим подходом для крупномасштабного производства оксида графена с заданными свойствами для различных приложений. Одной из проблем электрохимического получения вДОГ является сложность контроля толщины и распределения размеров получаемых графеновых слоев. Еще одна проблема заключается в необходимости тщательной очистки для удаления примесей и обеспечения высокого качества оксида графена. Поскольку исследования в этой области продолжают развиваться, вполне вероятно, что электрохимическая подготовка станет все более важным методом производства высококачественного оксида графена.

*Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда (проект № 23-73-10032).*