

Институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

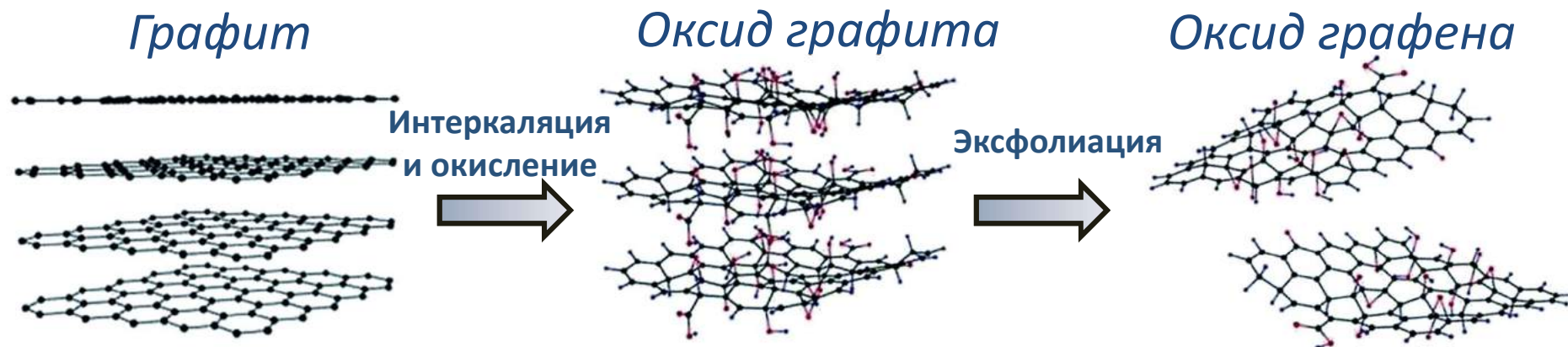
Производные графена: получение, свойства, применения

Рабчинский М.К.

rabchinskii@mail.ioffe.ru

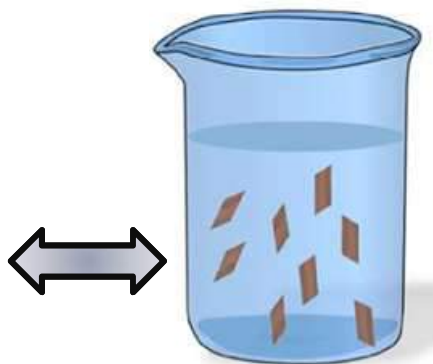
План

- *Оксид графена: универсальная платформа для получения производных графена в*
- *Карбоксилированный (К-си) графен: получение и свойства*
- *Карбонилированный (К-ни) графен: гидрофильная производная графена*
- *Аминированный (Ам) графен: реакционно-способная альтернатива графену*
- *Выводы*

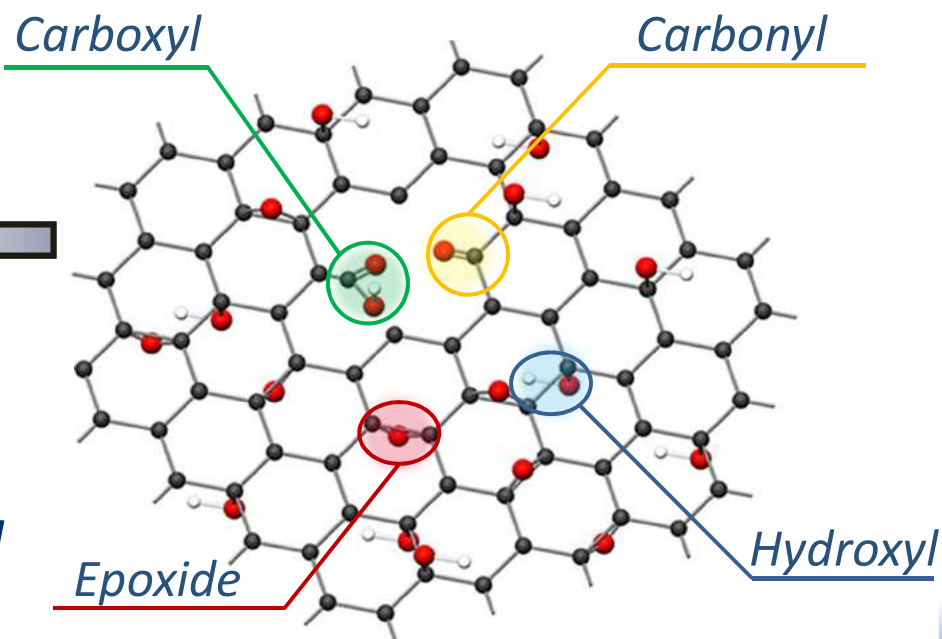


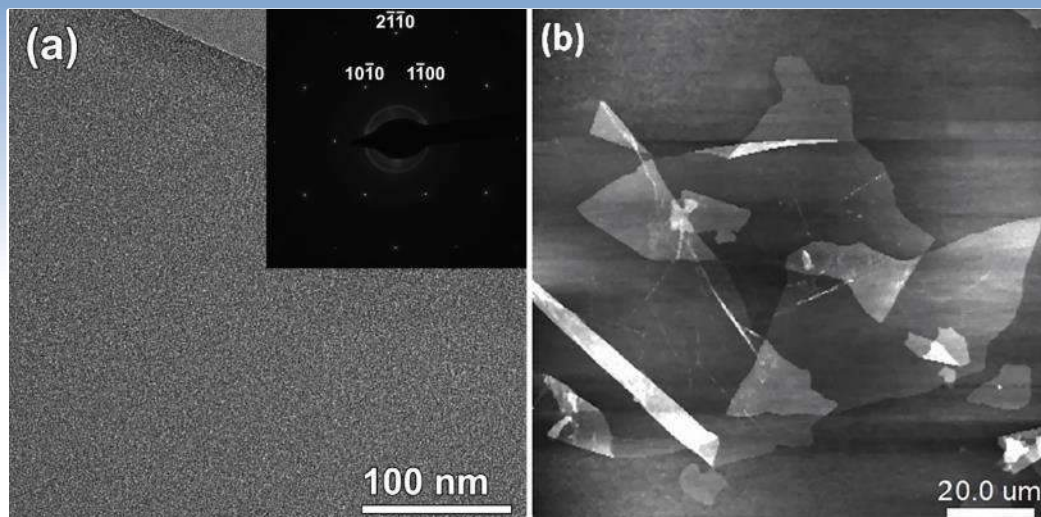
✓ Масштабируемый и простой метод синтеза (Броди, 1859)

➤ Пластины оксида графена содержат кислород-содержащие группы



- ✓ Формирует стабильные водные суспензии
- ✓ Позволяет формировать пленки на различных подложках



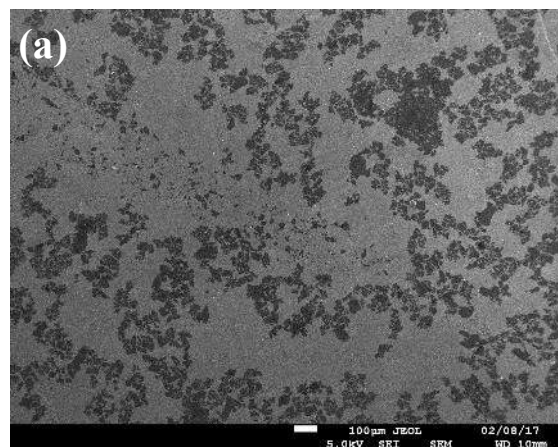


ПЭМ изображение слоя
оксида графена

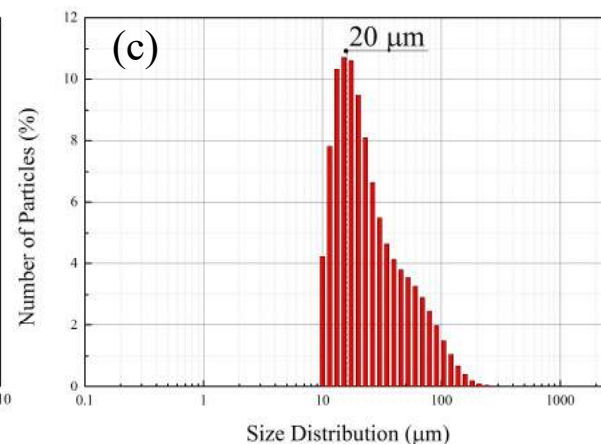
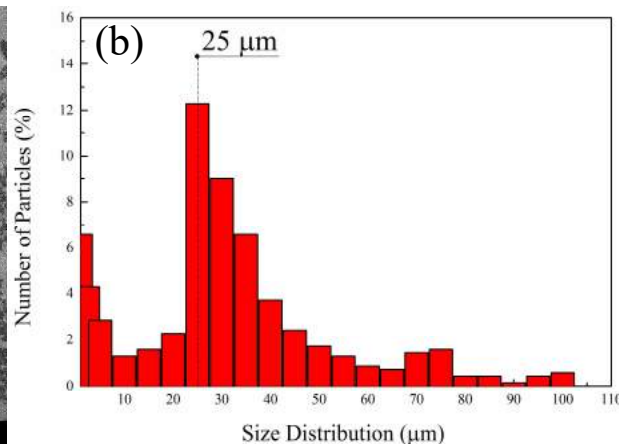
АСМ изображения
пластинок ОГ

✓ Монослойная и
бездефектная структура
пластинок

✓ Латеральный размер
пластинок: 10-100 мкм

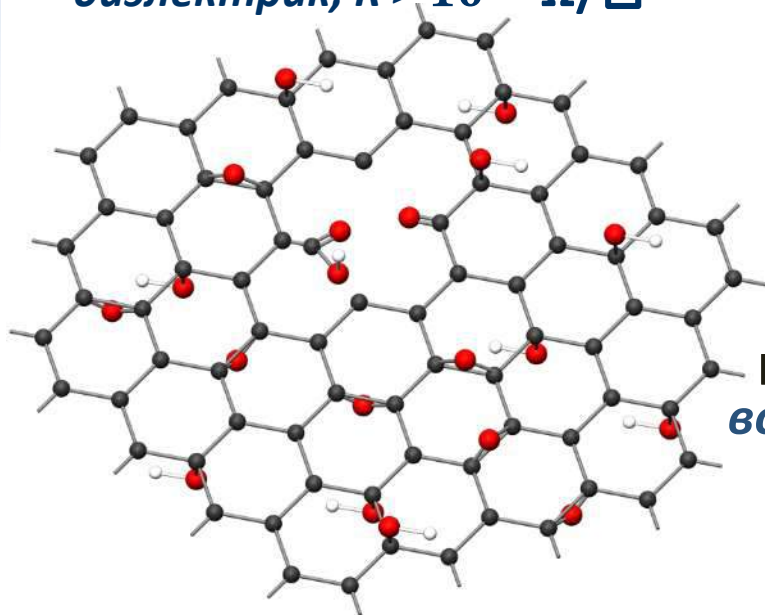


СЭМ изображение
массива пластинок ОГ



Распределения по размерам, полученные на основе (b) СЭМ
изображений и (c) метода лазерной дифракции

- Исходный оксид графена – диэлектрик, $R > 10^{12} \Omega/\square$



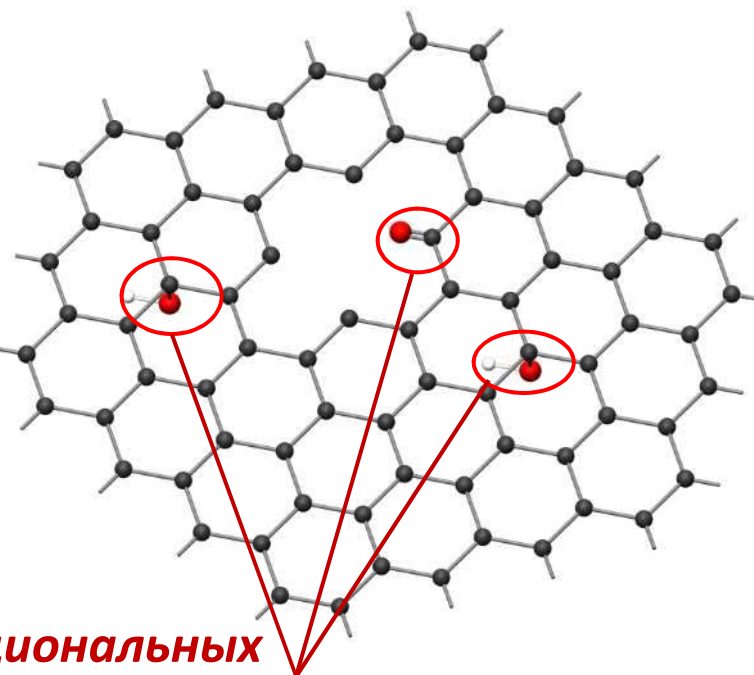
Оксид графена

Методы восстановления:

- Высокотемпературный отжиг
- Химическое восстановление
- (Гидразин, Щелочные растворы, etc.)
- Электрохимическое восстановление
- Фотовосстановление

Восстановление оксида графена – удаление кислород-содержащих групп с получением графена

Процесс
восстановления

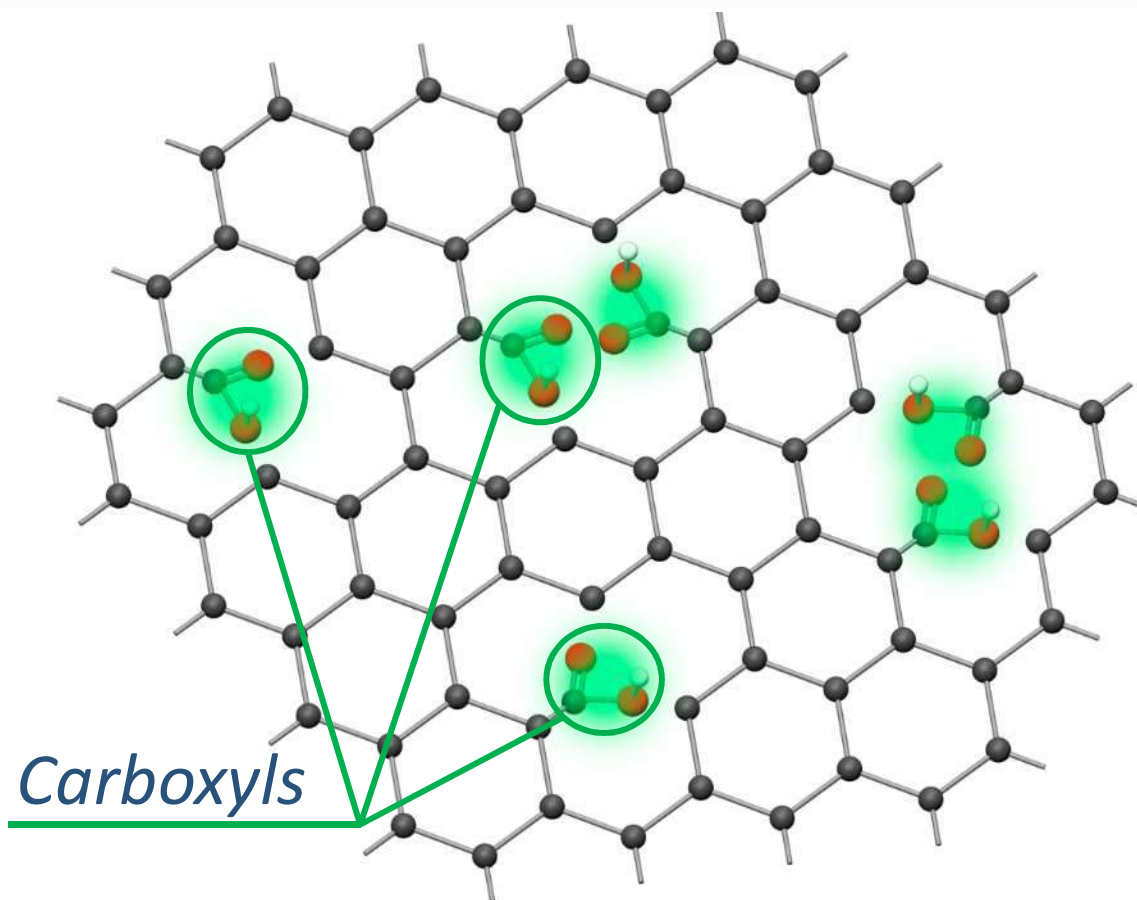


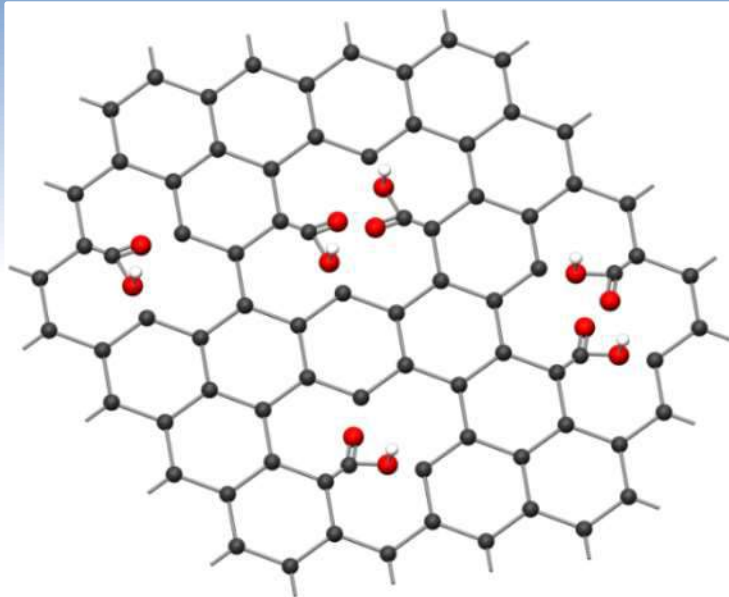
Часть функциональных
групп остается

Восстановленный
Оксид графена

- Формирование производных оксида графена с заданным составом и структурой

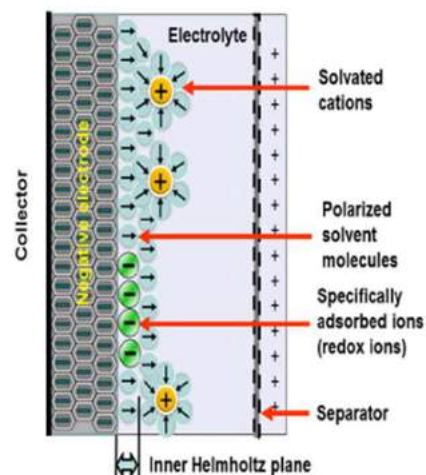
Карбоксилированный (К-си) графен





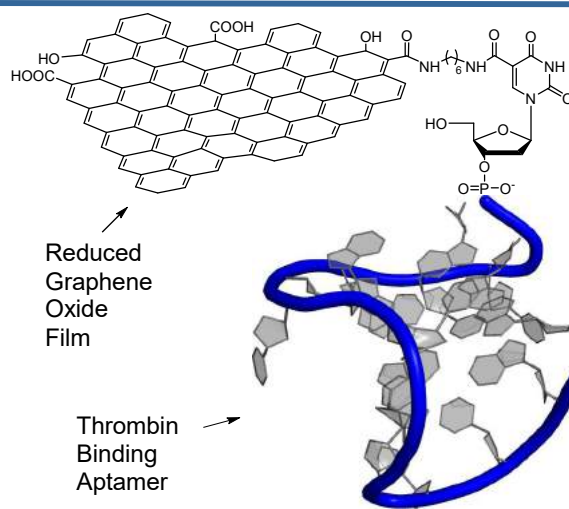
- Наличие активных карбоксильных групп
- Высокая электропроводность
- Перфорированная структура
- Гидрофобный материал
- Термически стабилен до 350 °C

Pseudocapacitance with specifically adsorbed ions



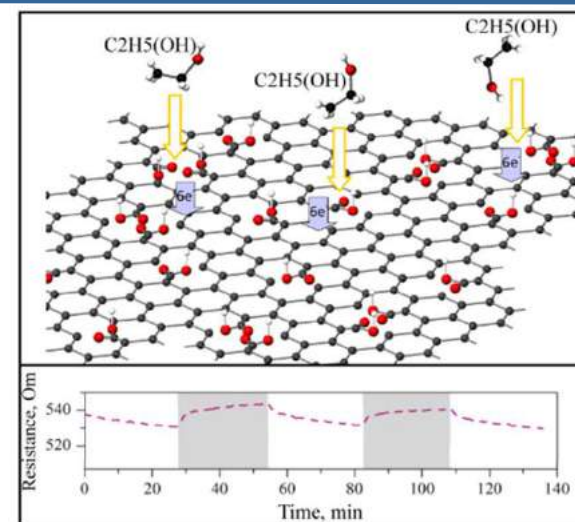
✓ Суперконденсаторы

Q. Ke et al. J. of Materiomics, 2016, 2, 37-54



✓ Биосенсоры

J. Ping et al. Biosensors & Bioelectronics, 2015, 64, 373-385



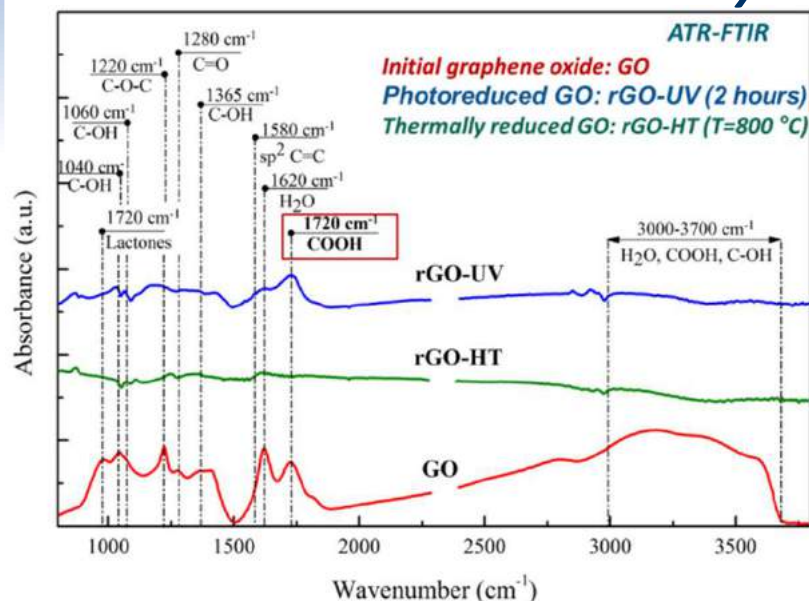
✓ Газовые сенсоры

T. Wang et al. Nano-Micro Letters, 2016, 8, 95-119

Карбоксилированный графен: Химический состав

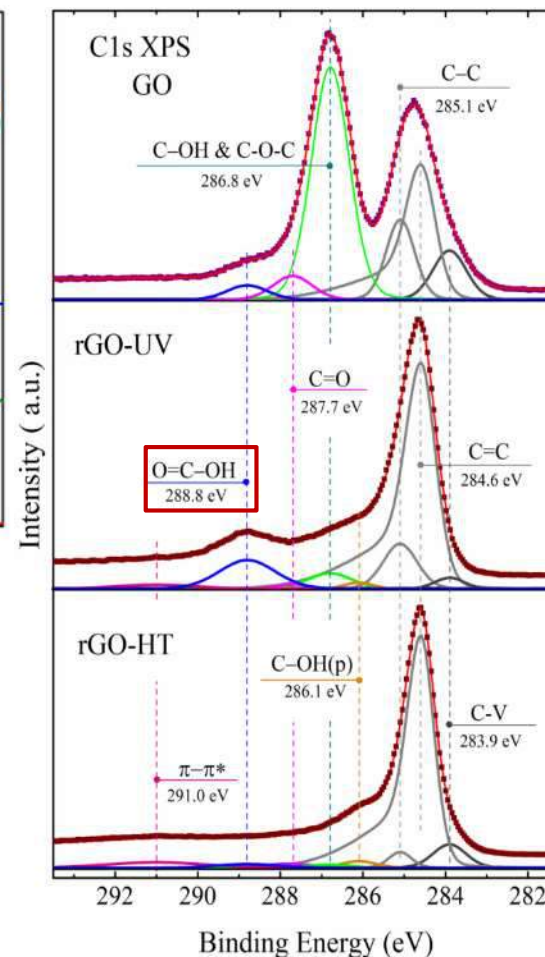
8

- Метод получения: фотомодификация пленок оксида графена низкоинтенсивным УФ излучением

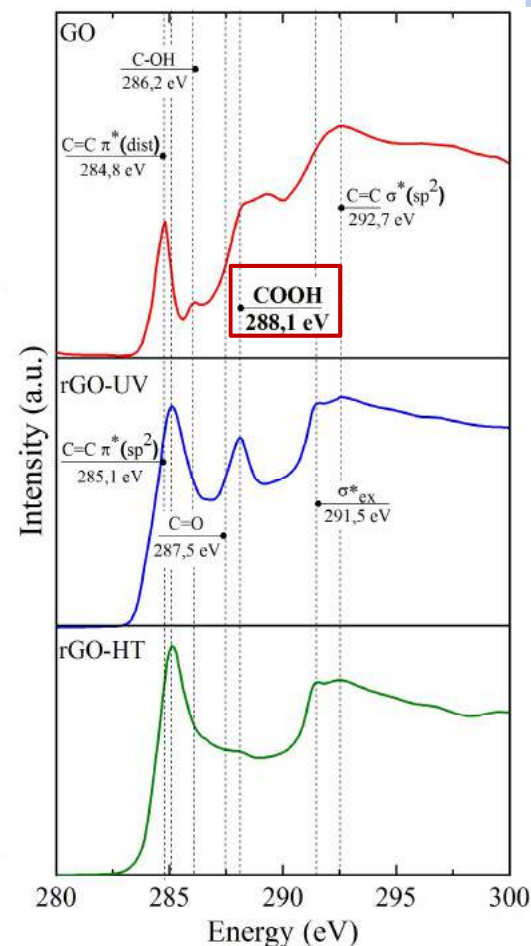


ИК Фурье-спектроскопия

- ✓ C/O ratio: 0.68 → 7.41
- ✓ C-OH & C-O-C (at%): 0.532 → 0.023
- ✓ COOH (at%): 0.03 → 0.11

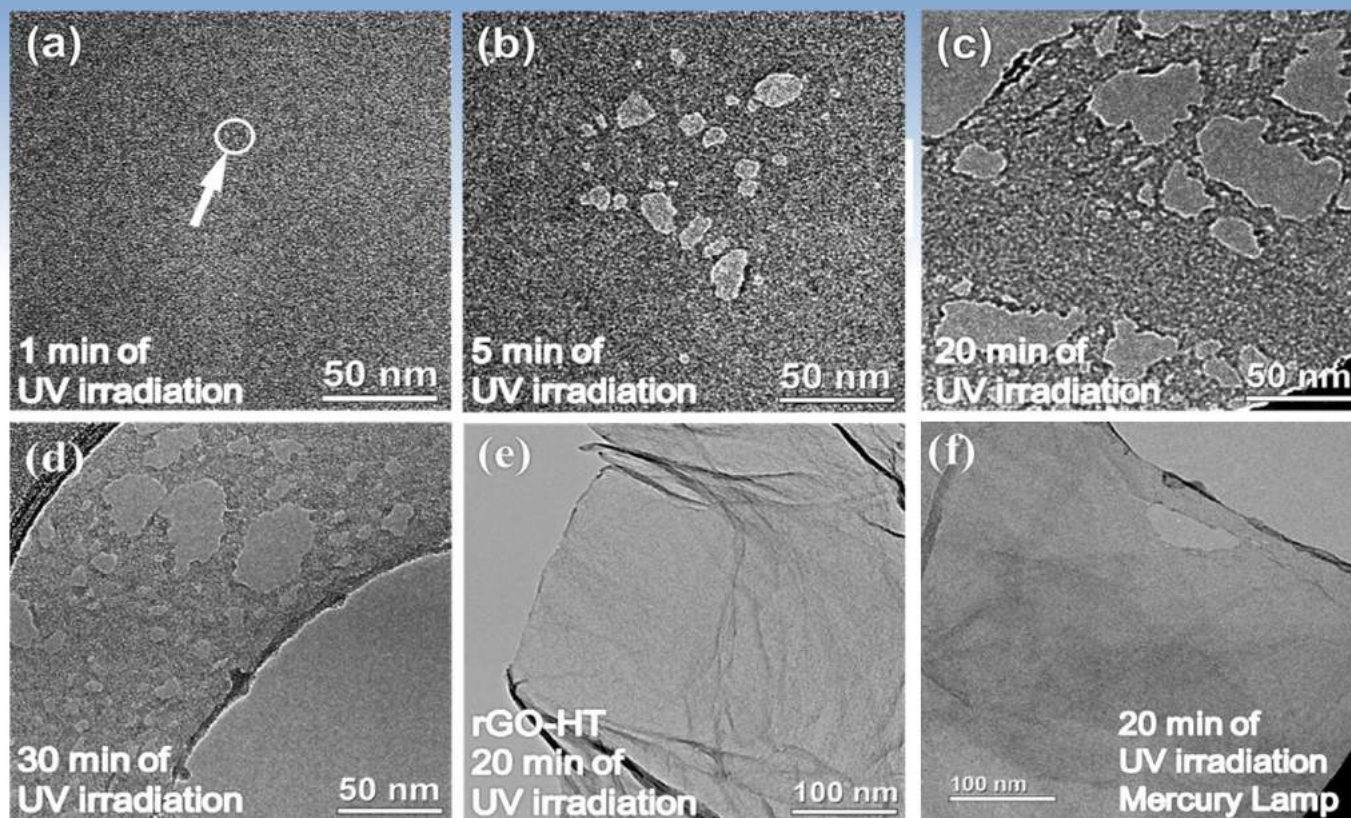


C 1s РФЭС

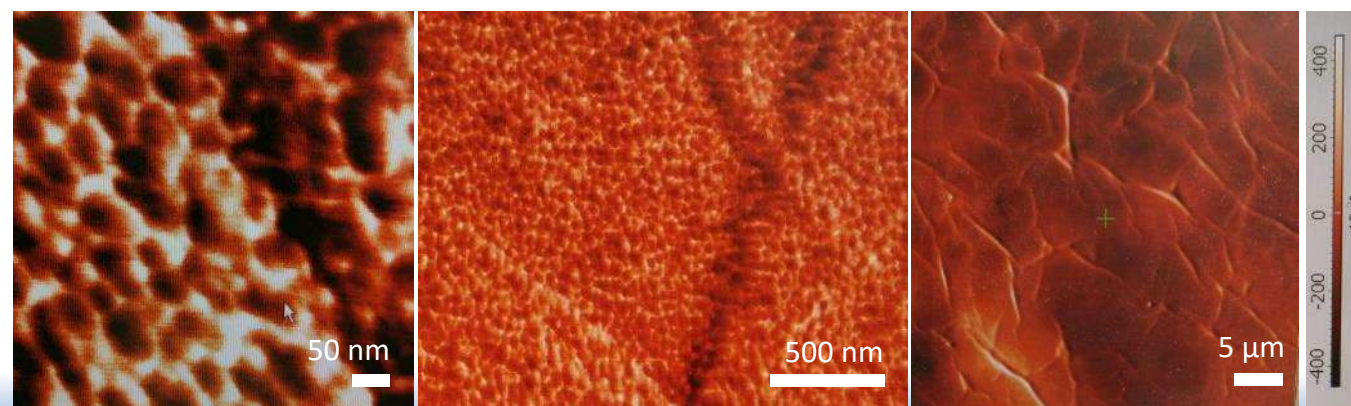


C K-edge РСП

- Карбоксилированный графен содержит до 11 ат.% карбоксильных групп (3 ммоль/г)

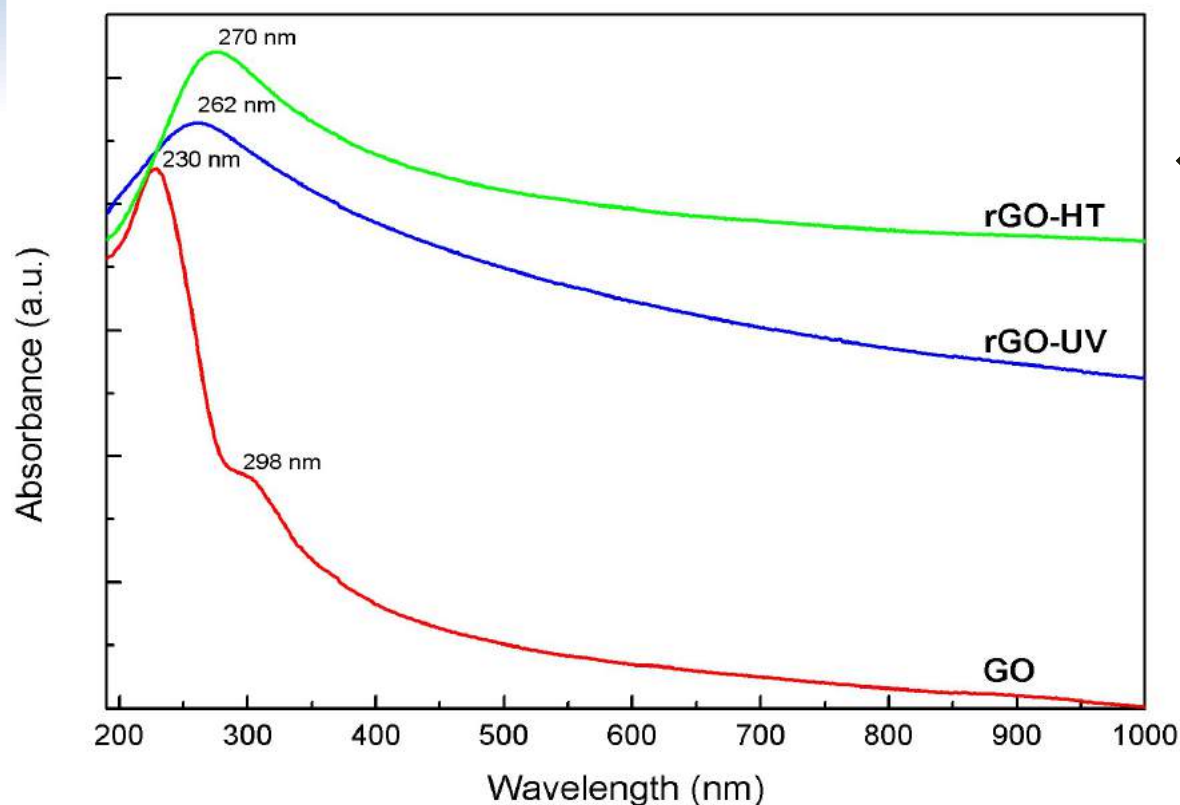


➤ Карбоксиляция приводит к образованию наноразмерных отверстий



➤ Пленки сохраняют непрерывную структуру

Карбоксилированный графен: электронные и оптические свойства



➤ К-си графен и восстановленный ОГ обладают близкими к идентичным спектрами оптического поглощения

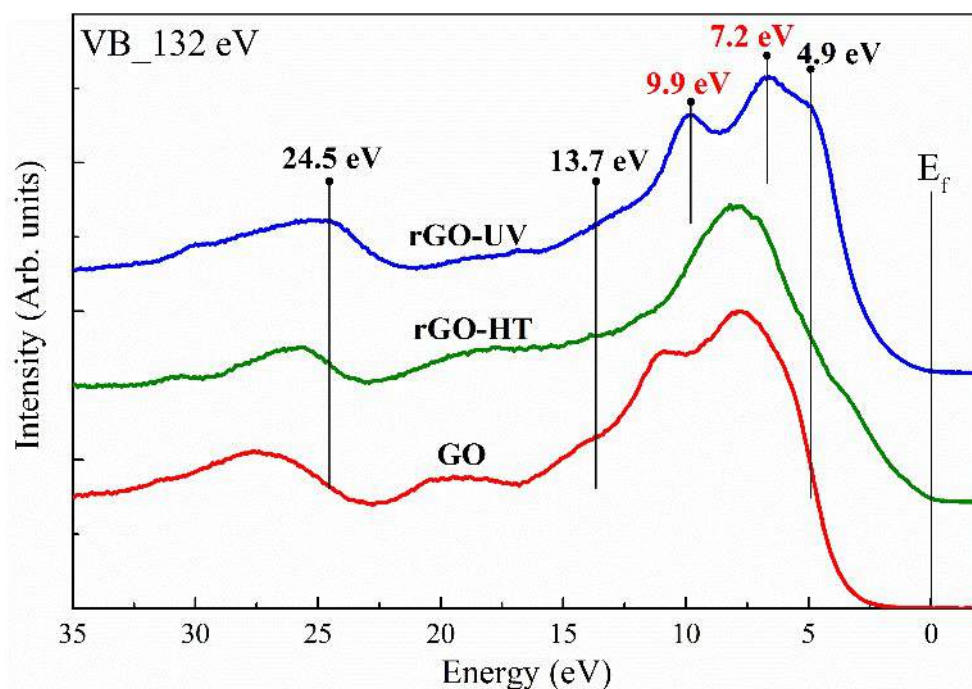
Удельное сопротивление

GO Ini	$>10^{12} \text{ Ом}/\square$
rGO-UV	1-1.4 kОм/ $\square$
rGO-HT	1-1.2 kОм/ $\square$

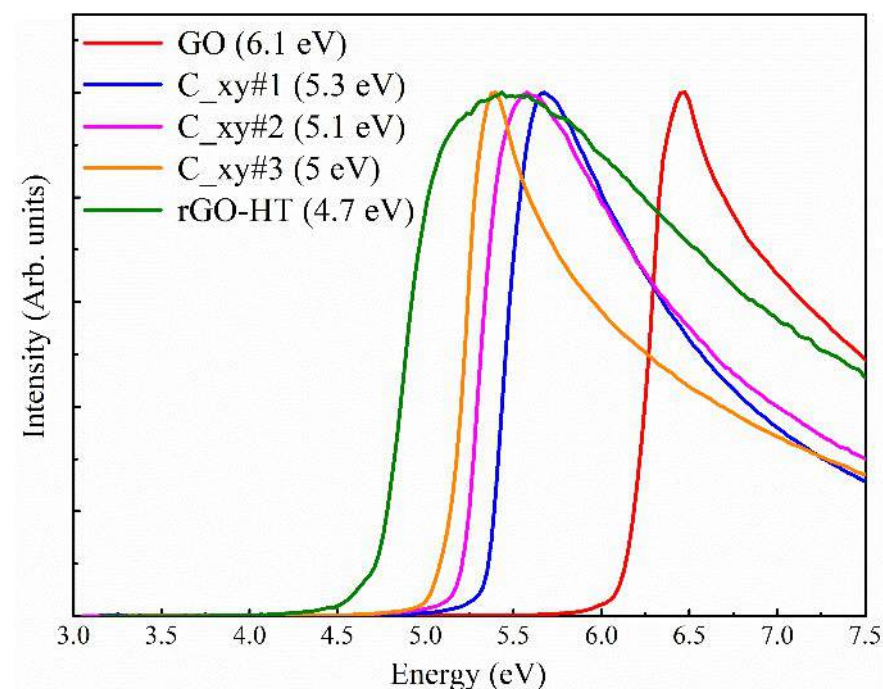
➤ Проводимость карбоксилированного графена: 150-180 См/м

Карбоксилированный графен: электрофизические свойства

- Перфорированная структура и наличие карбоксильных групп приводит к изменению плотности электронных состояний и работы выхода



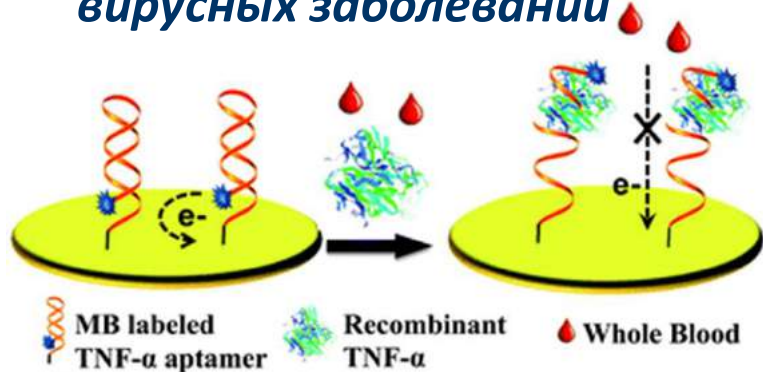
- ✓ Присутствие карбоксильных групп приводит к изменению плотности состояний в валентной зоне (7.2 эВ, 9.9 эВ)



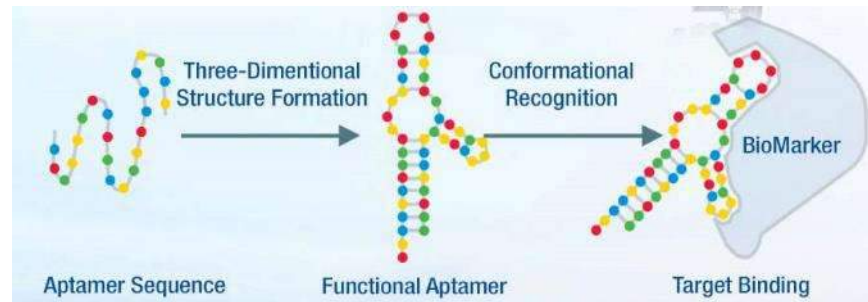
- ✓ Работа выхода в К-си графене составляет от 5 до 5.5 эВ и варьируется в зависимости от степени карбоксиляции

Карбоксилированный графен: Формирование хеморезистивных аптасенсоров

- **Хеморезистивные аптасенсоры – биосенсорные системы диагностики вирусных заболеваний**



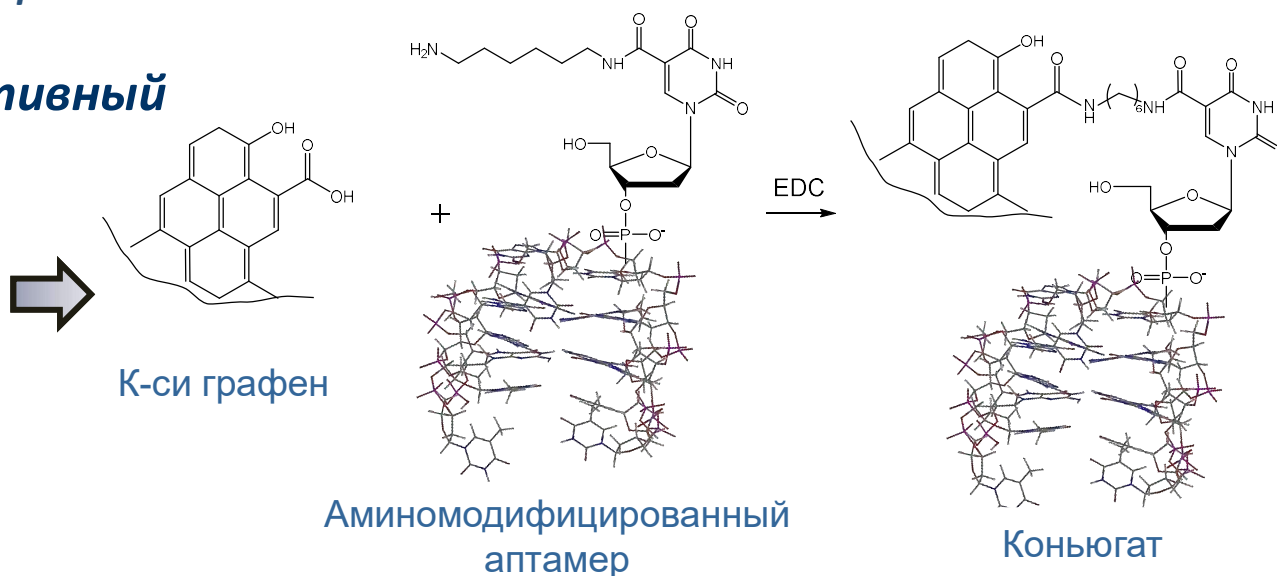
Присутствие белка → изменение сопротивления трансдьюсера



- **Ключевая проблема – связывание аптамера с трансдьюсером**

- **К-си графен - эффективный трансдьюсер для хеморезистивных аптасенсоров:**

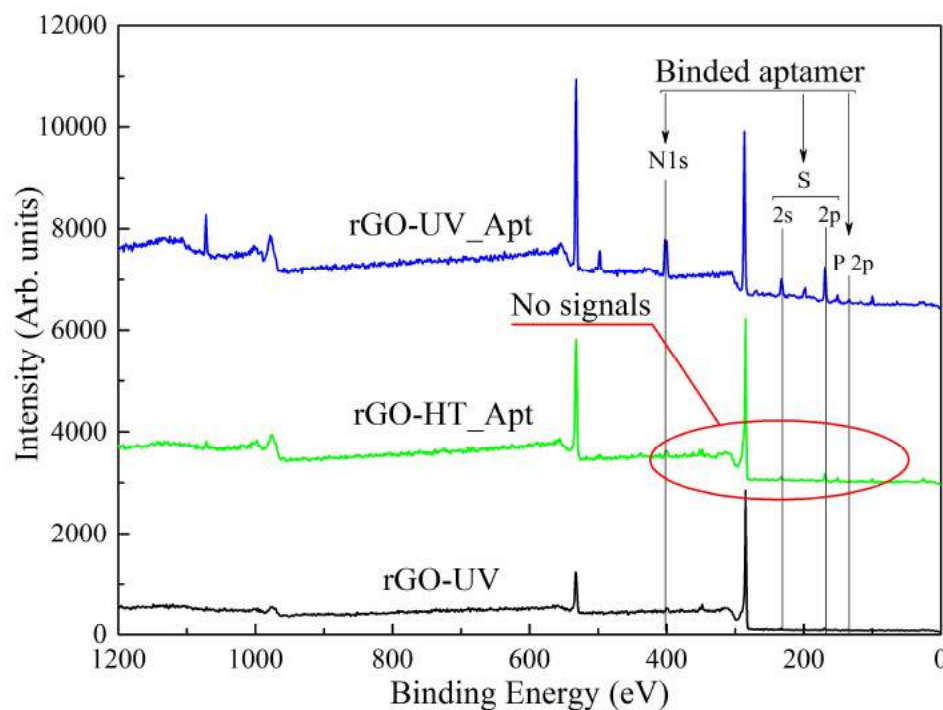
- ✓ Ковалентное связывание аптамера
- ✓ Высокая проводимость трансдьюсера



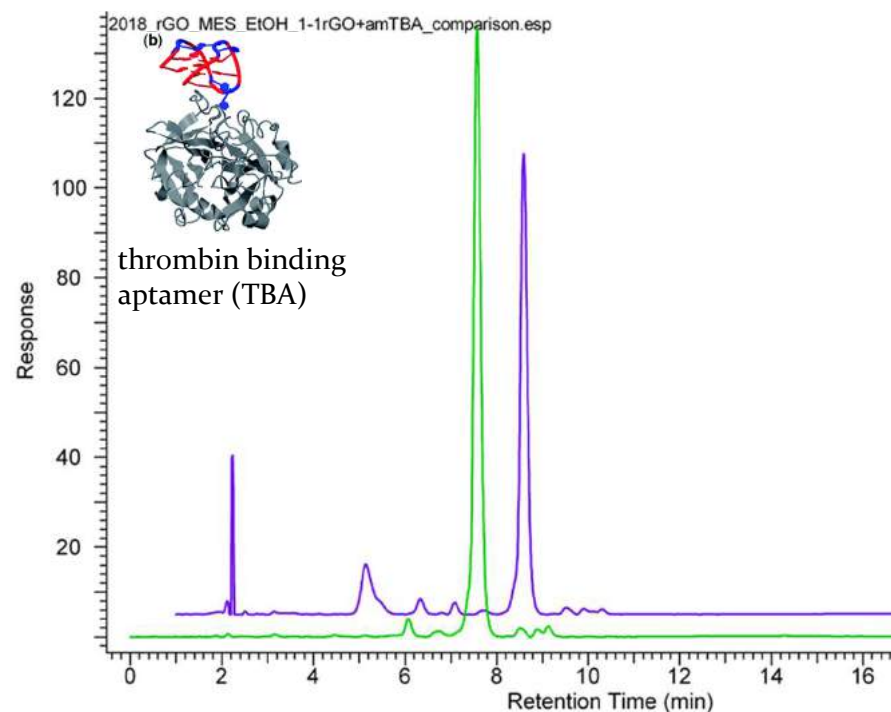
Карбоксилированный графен: возможности ковалентного связывания

13

- Карбоксилированный графен обеспечивает эффективную иммобилизацию amino-производных аптамеров



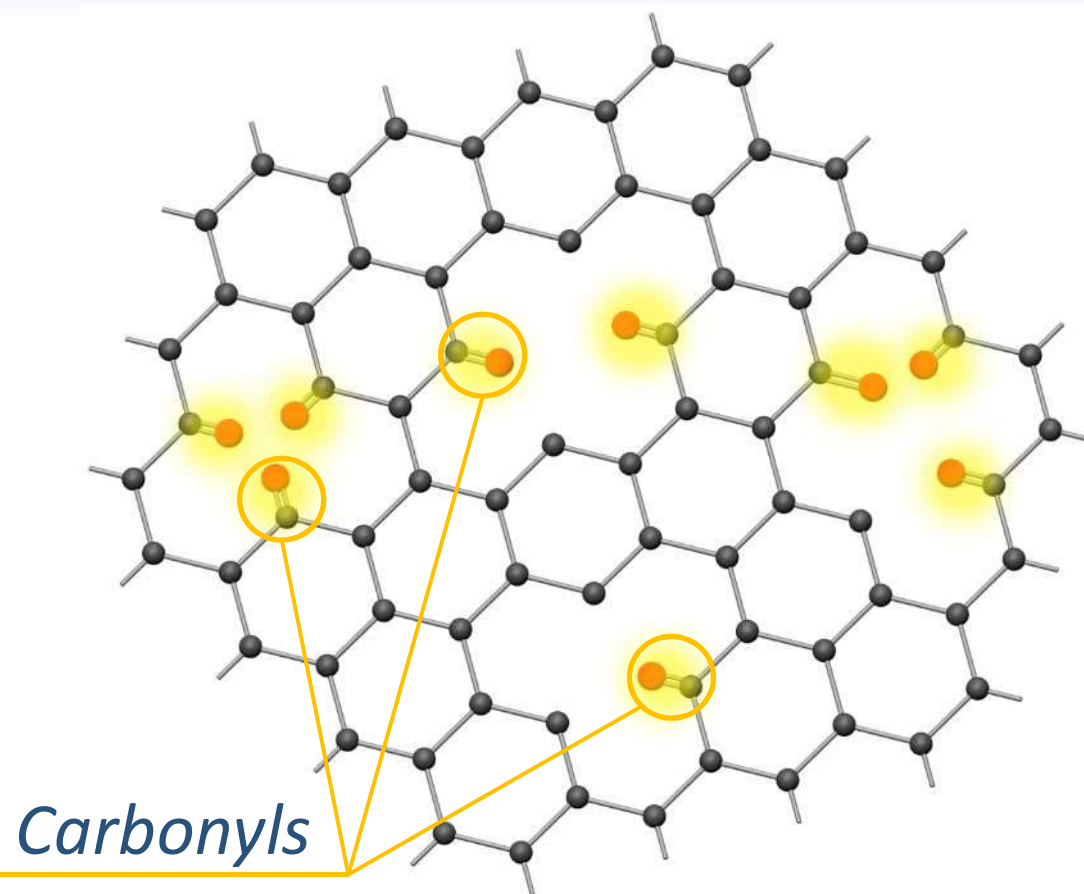
Обзорный РФЭ спектр

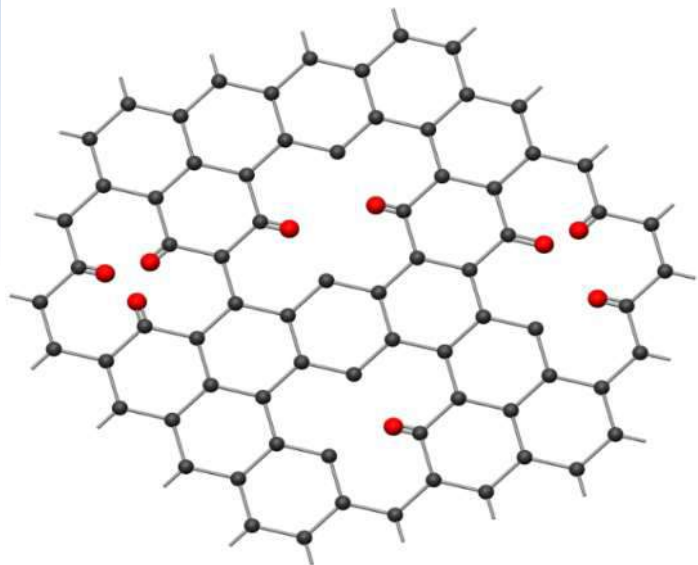


Данные ВЭЖХ

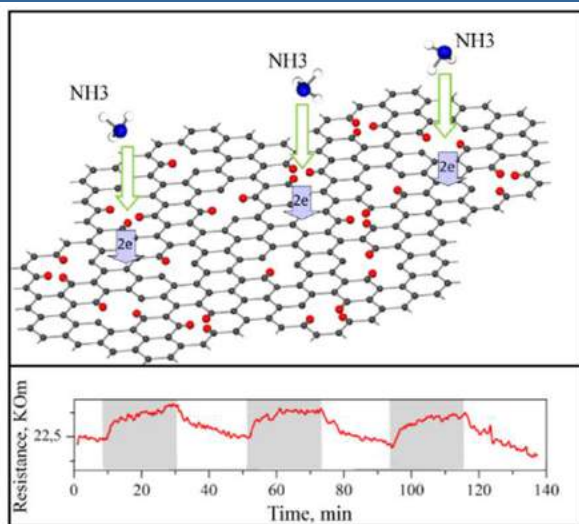
- Полученная эффективность конъюгации – 35 % (относительно общей концентрации карбоксильных групп)

Карбонилированный (К-ни) графен





- ✓ Карбонильные группы с возможностью их нековалентной модификации
- ✓ Перфорированная структура
- ✓ Низкая проводимость
- ✓ Гидрофилен



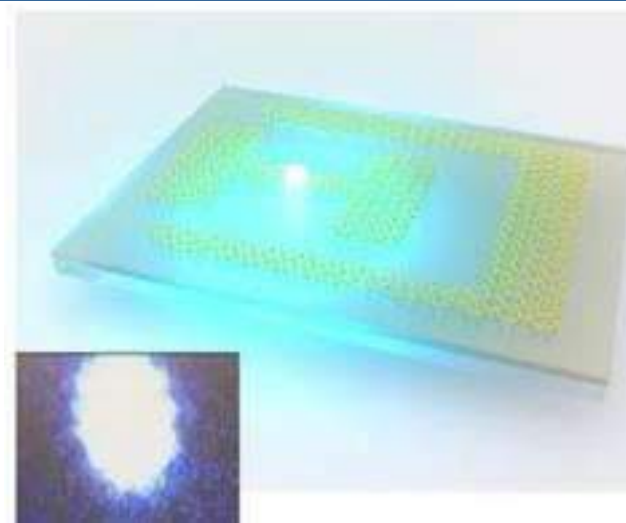
✓ Газовые сенсоры

T. Wang et al. Nano-Micro Letters, 2016, 8, 95-119



✓ Электронные чернила

W. Yang et al. J. Mater. Chem. C, 2016, 4, 7193-7207

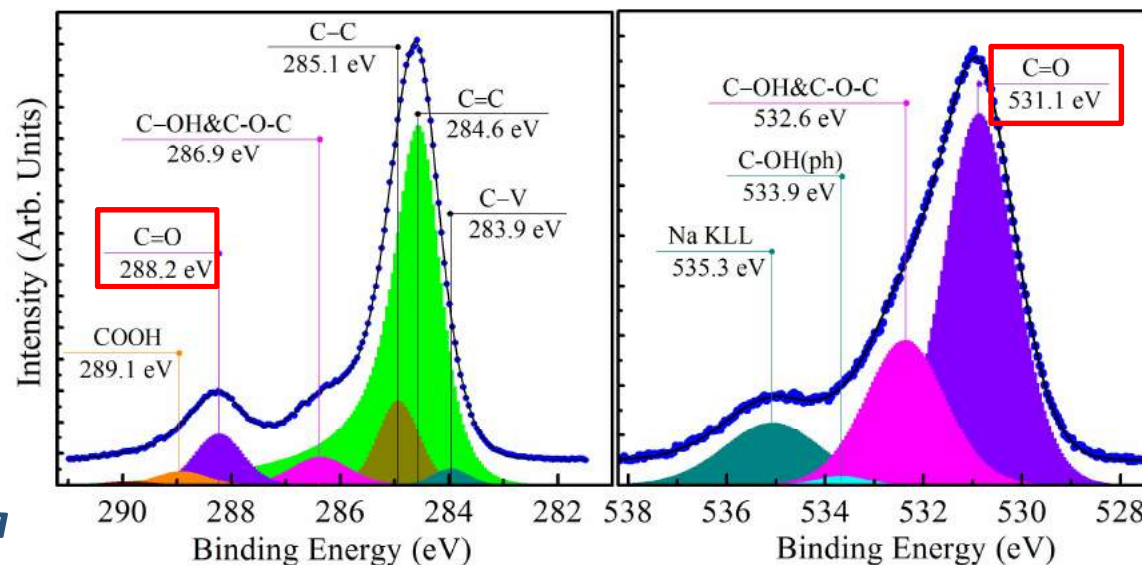


✓ Светоизлучающие структуры

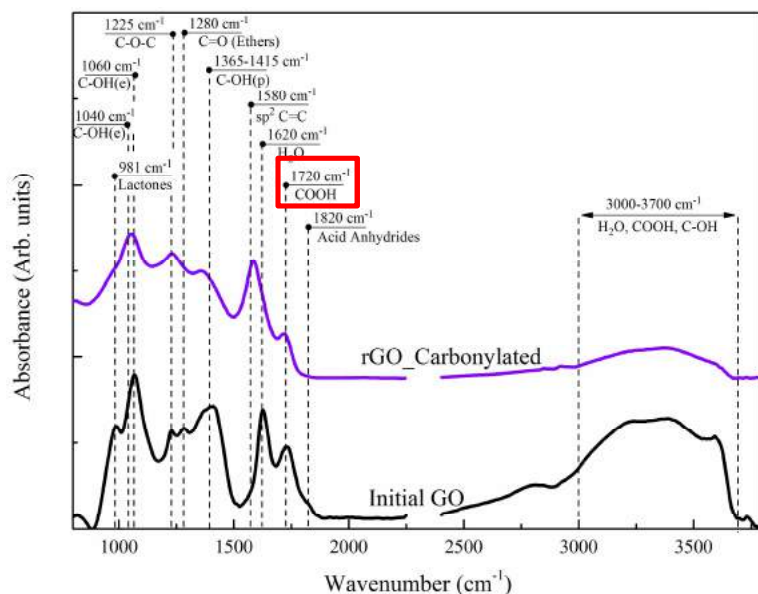
X. Wang et al. Nat. Com., 2015, 6, 7767

- **Получение: восстановление оксида графена в присутствии силиката натрия или щелочного стекла**

- ✓ **C/O ratio: 0.68 → 4.22**
- ✓ **C-OH&C-O-C (at%): 0.532 → 0.058**
- ✓ **C=O (at%): 0.03 → 0.09**



ИК Фурье-спектроскопия

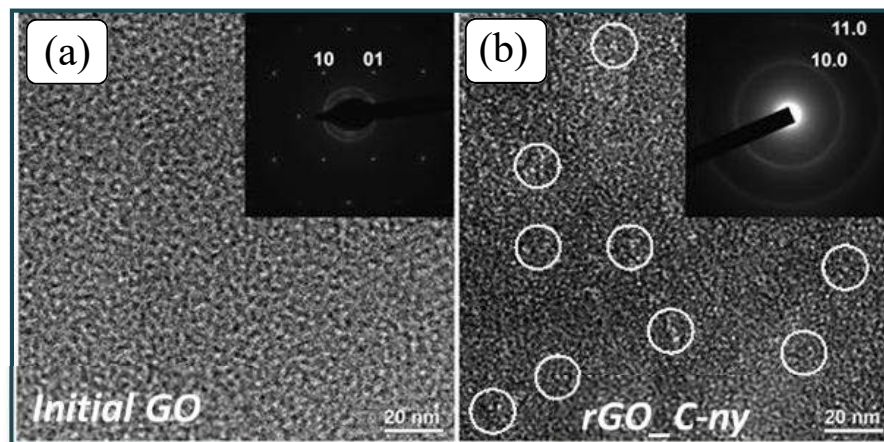


C 1s РФЭС

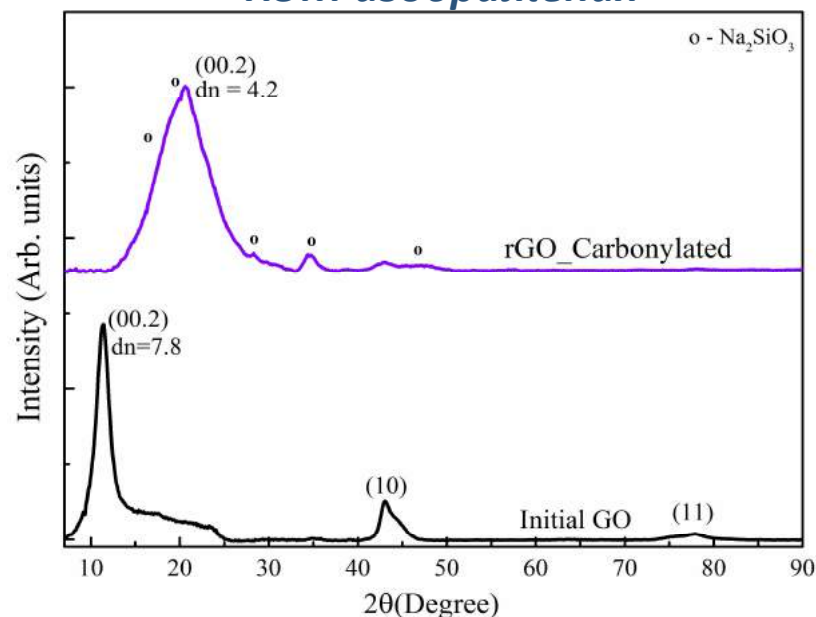
O 1s РФЭС

- **Карбонилированный графен содержит до 9 ат.% карбонильных групп (1.5 ммоль/г)**

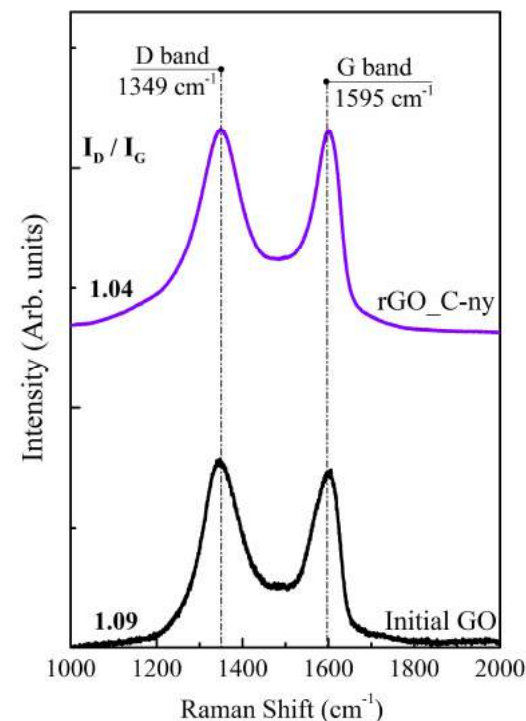
- Карбонилирование приводит к существенному увеличению дефектности графеновой плоскости



ПЭМ изображения



Рентгеновская дифрактометрия

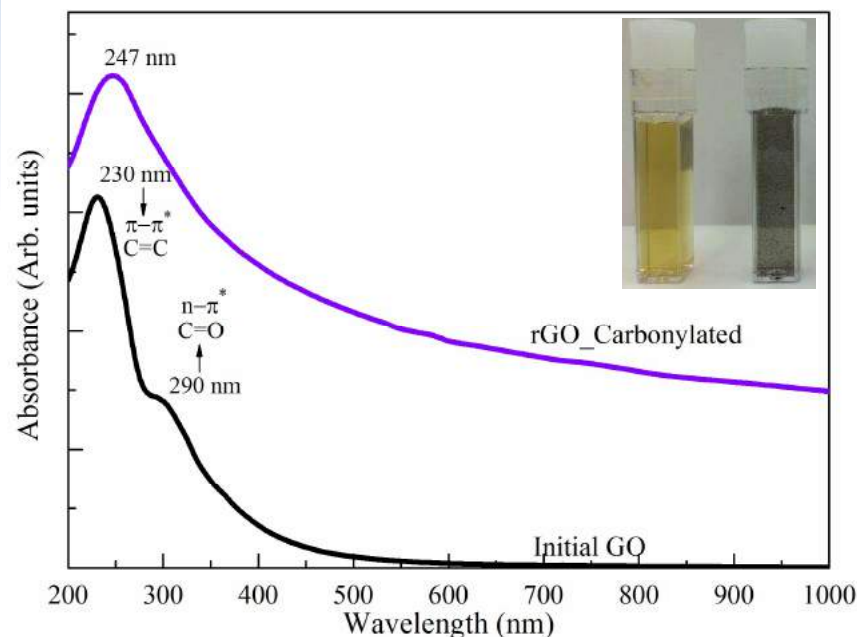


Комбинационное рассеяния света

- Образуется массив отверстий размерами 5-10 нм
- Нарушается планарная структура графеновых слоев

Карбонилированный графен: электронные и оптические свойства

18

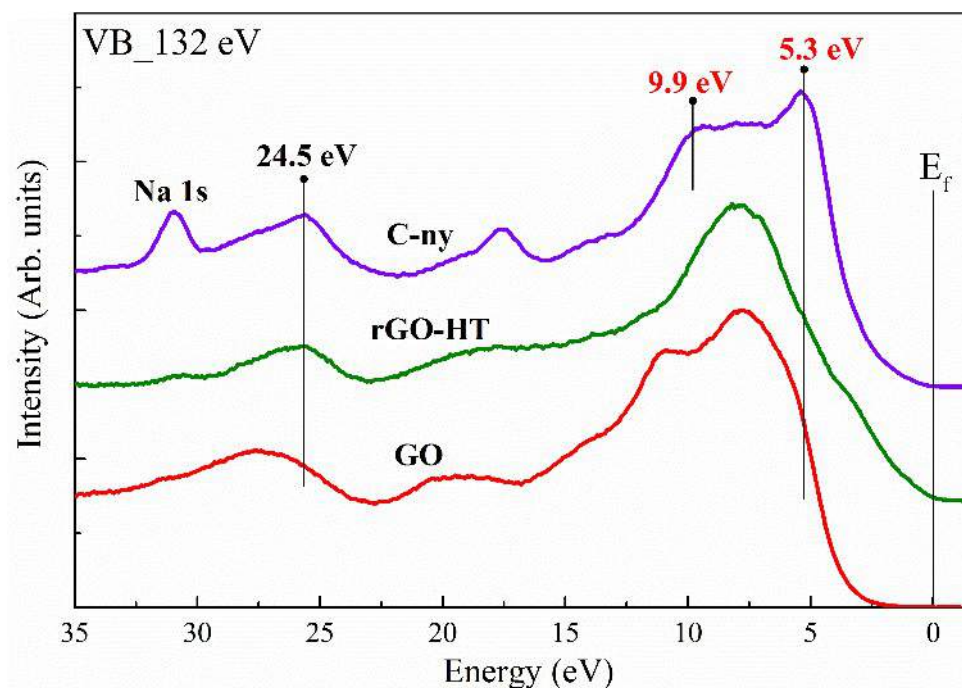


- Перфорация и внедрение карбонильных групп приводит к изменению плотности состояний в валентной зоне (5.3 эВ, 9.9 эВ, 24.5 эВ)

✓ Спектры оптического поглощения к-ни графена → неполное восстановление ароматической структуры



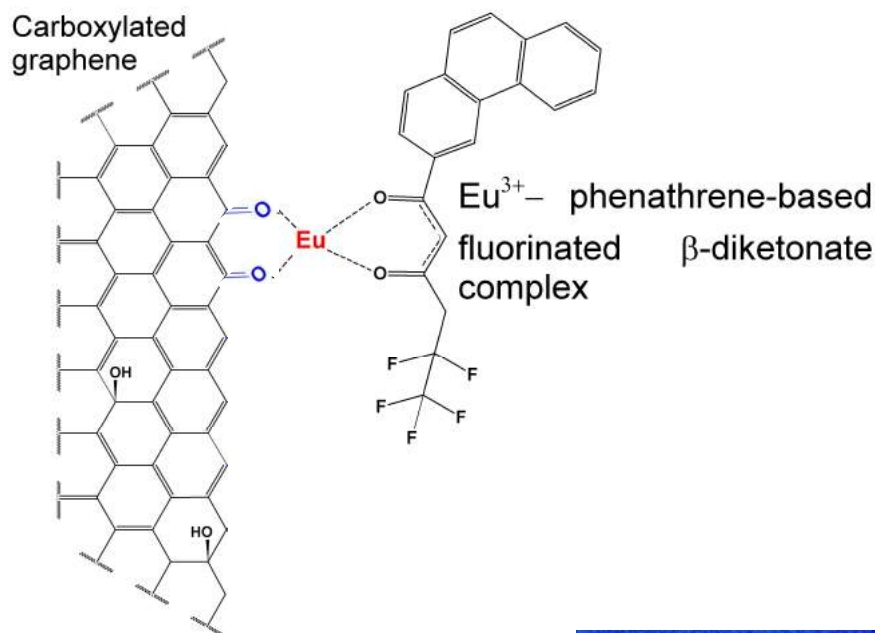
- Удельное сопротивление $\sim 10 \text{ М}\Omega/\square$
- Проводимость К-ни графена: 1-3 См/м



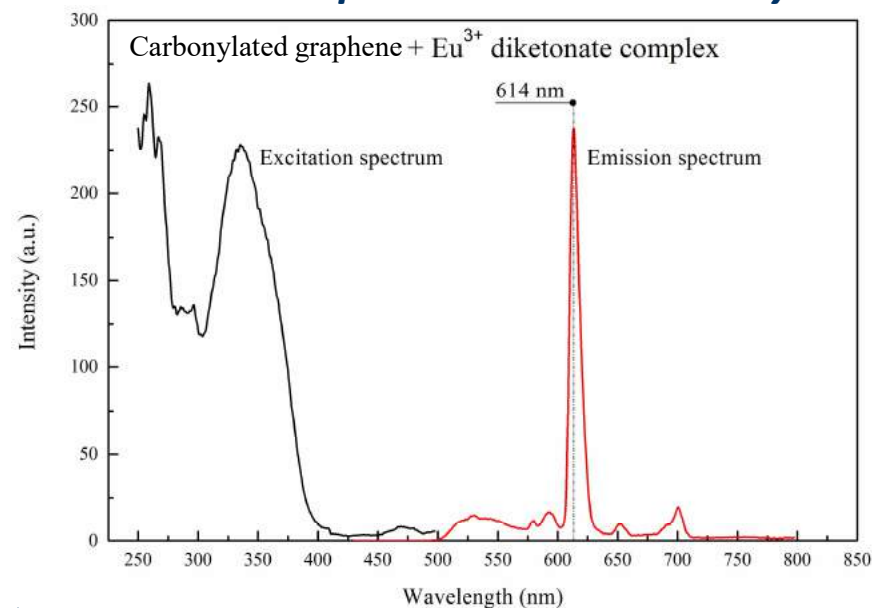
Карбонилированный графен: формирование светоизлучающих структур

19

- Модификация К-ни графена комплексом дикетоната европия позволят получать светоизлучающие структуры



- ✓ Связывание комплекса с карбонильными группами через координационные связи



- ✓ Светоизлучающий центр – катион европия;
- ✓ Максимум излучения - 614 нм;
- ✓ Возбуждение – 350 нм



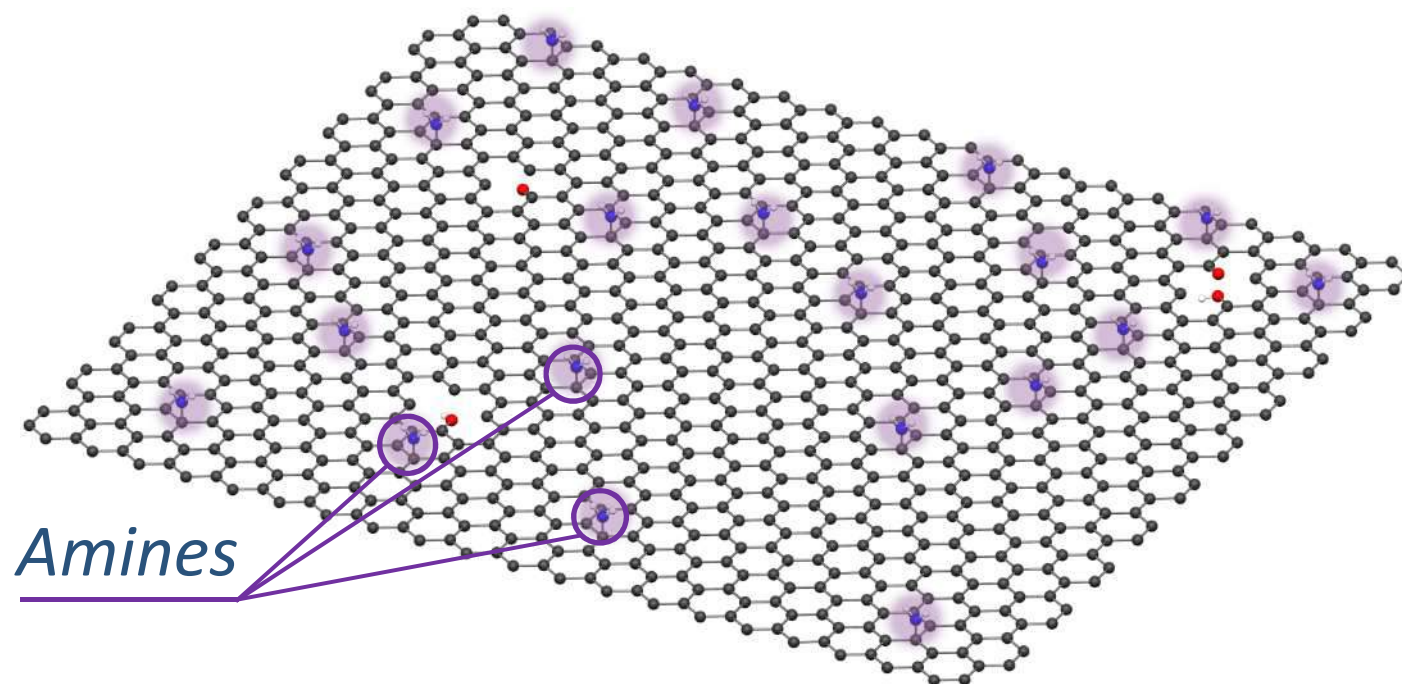
К-ни графен

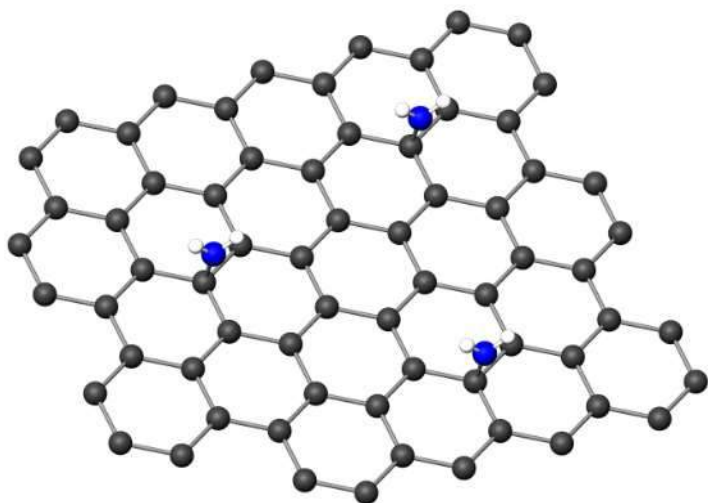


вОГ

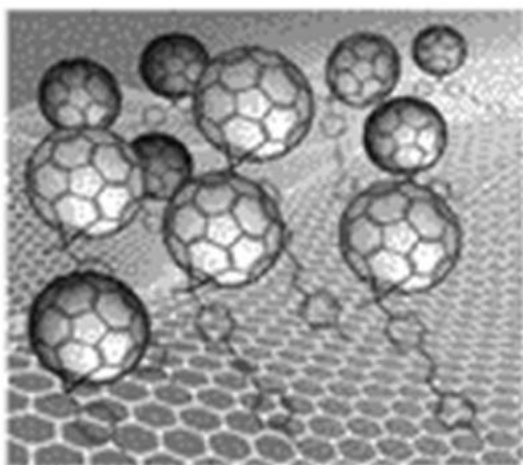
Отсутствие карбонильных групп для координационного связывания = отсутствие люминесценции

Аминированный (Ам) графен



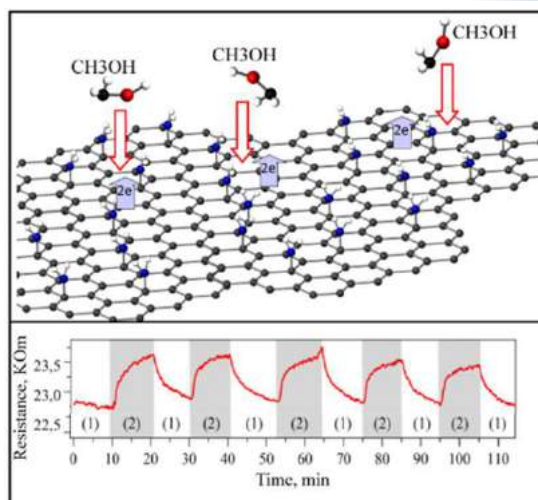


- ✓ *Наличие реакционноспособных аминных групп*
- ✓ *Высокая электропроводность*
- ✓ *Бездефектная структура графеновой плоскости*
- ✓ *Термически стабилен до 200 °C*
- ✓ *Гидрофобный материал*



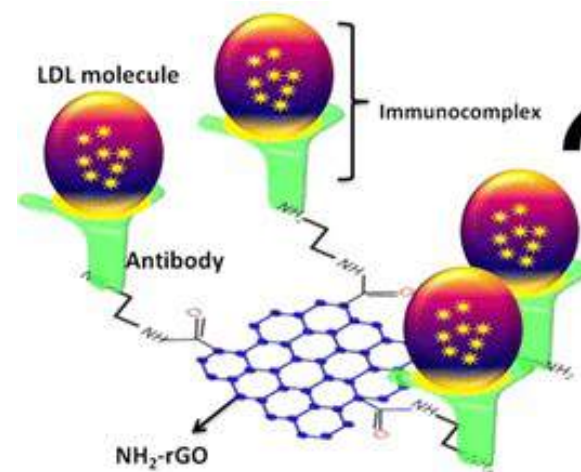
✓ *Нанокompозиты*

D. García et al. ChemCommun., 2016, 52, 6677-6680



✓ *Газовые сенсоры*

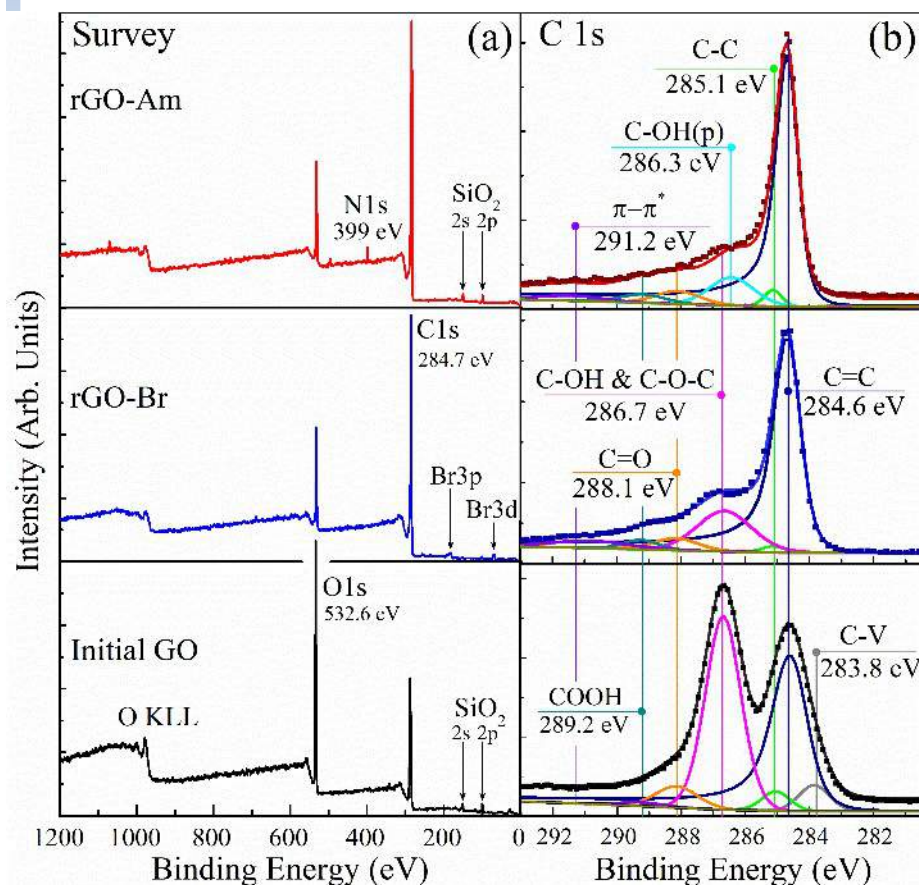
T. Wang et al. Nano-Micro Letters, 2016, 8, 95-119



✓ *Биосенсоры*

J. Ping et al. Biosensors & Bioelectronics, 2015, 64, 373-385

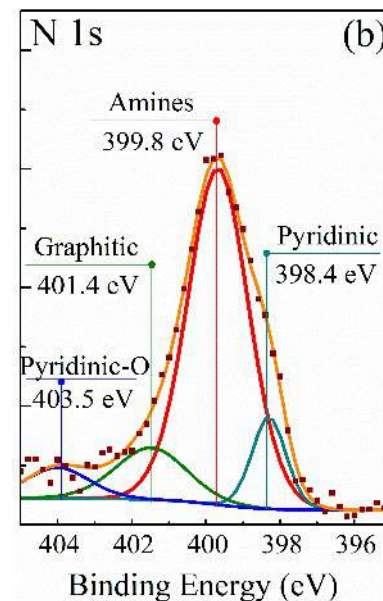
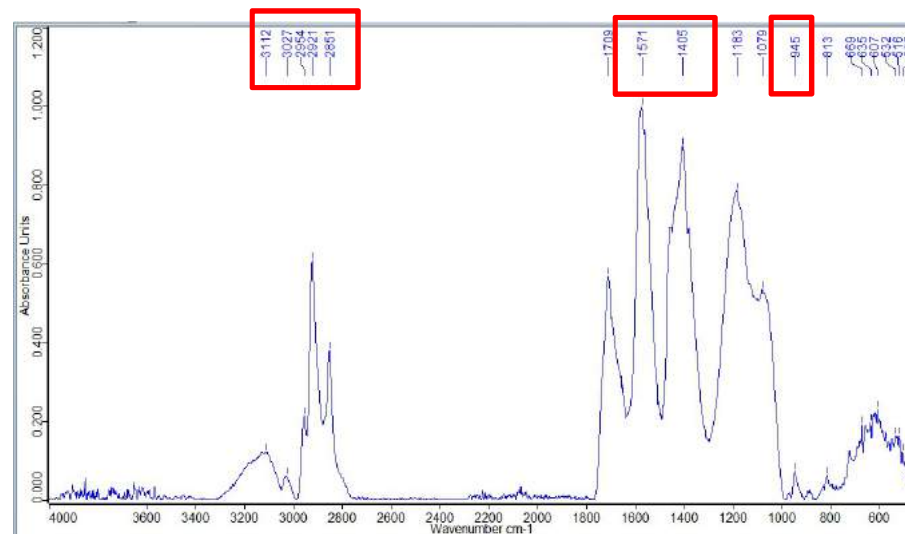
- **Получение: жидкофазная модификация оксида графена на основе двух-ступенчатого процесса галогенирования и замещающего аминирования**



Обзорный РФЭС

C 1s РФЭС

- **Аминированный графен содержит до 5 ат.% аминных групп (1 ммоль/г)**



✓ C/O ratio: 0.68 →

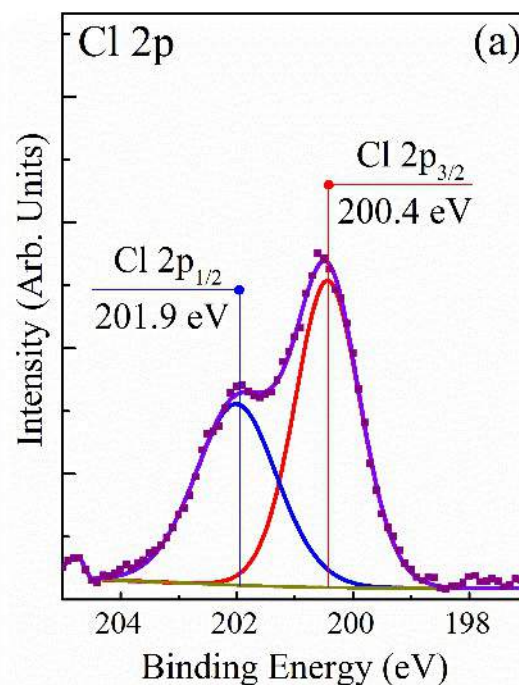
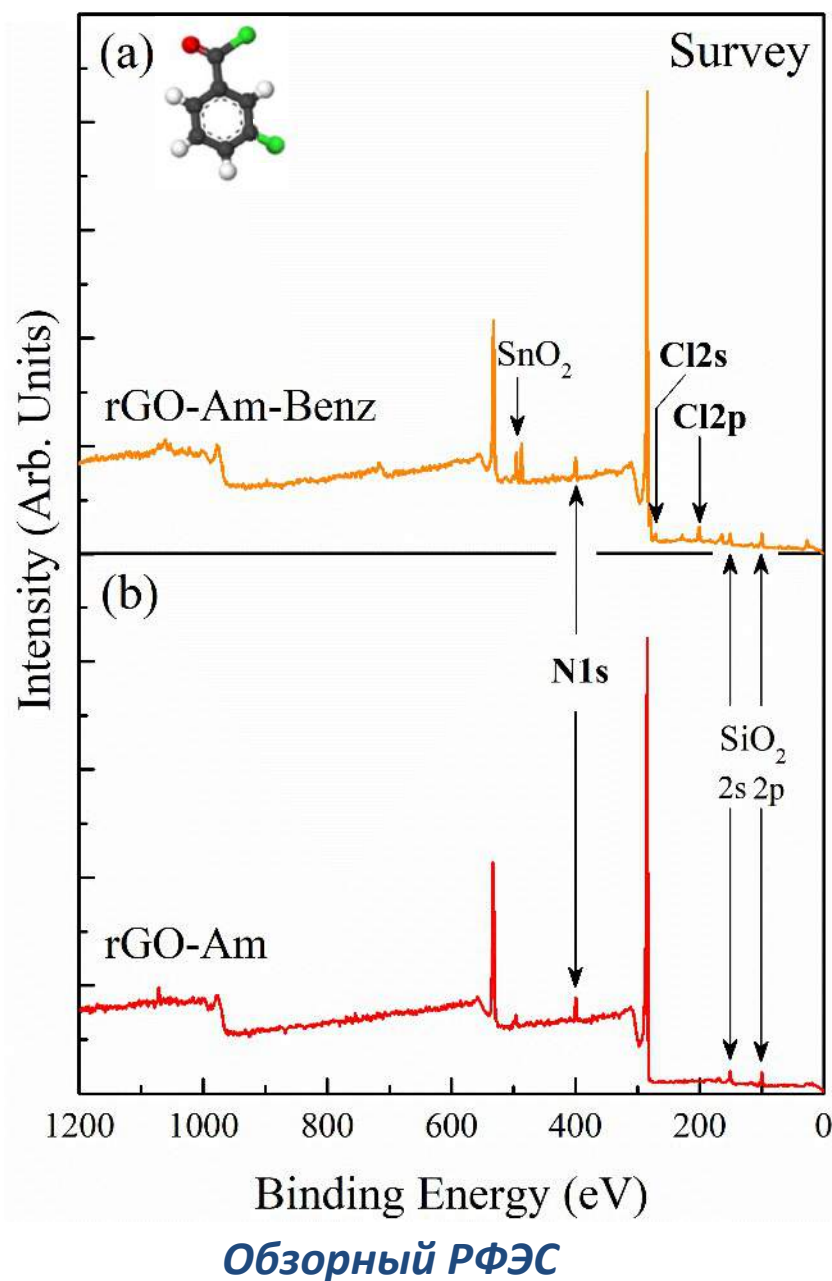
11.41

✓ C-OH&C-O-C

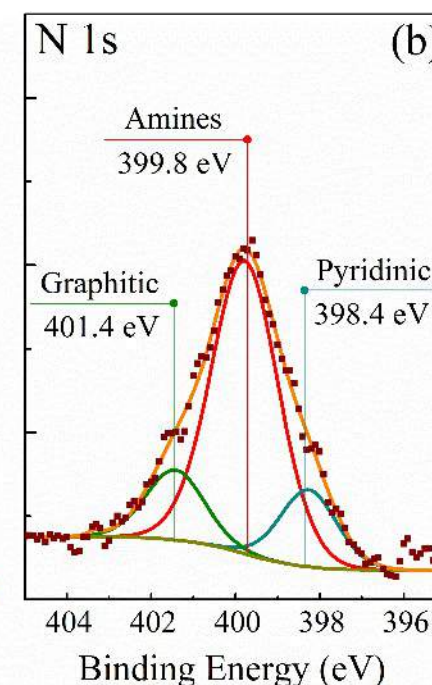
(at%): 0.532 → 0.013

✓ NH₂ (at%): 4.87

N 1s РФЭС

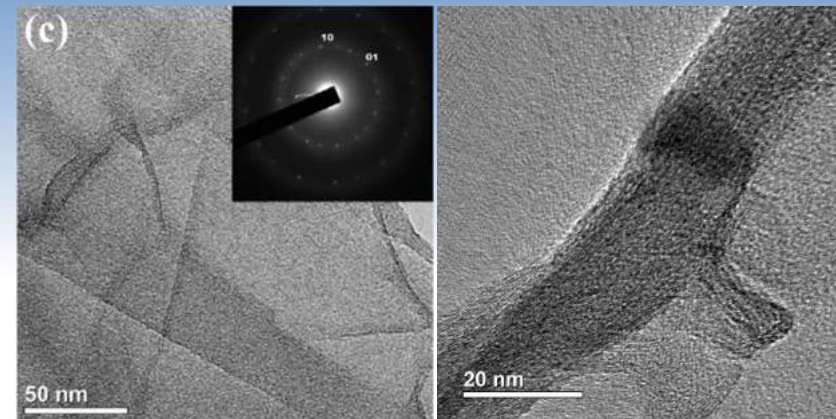
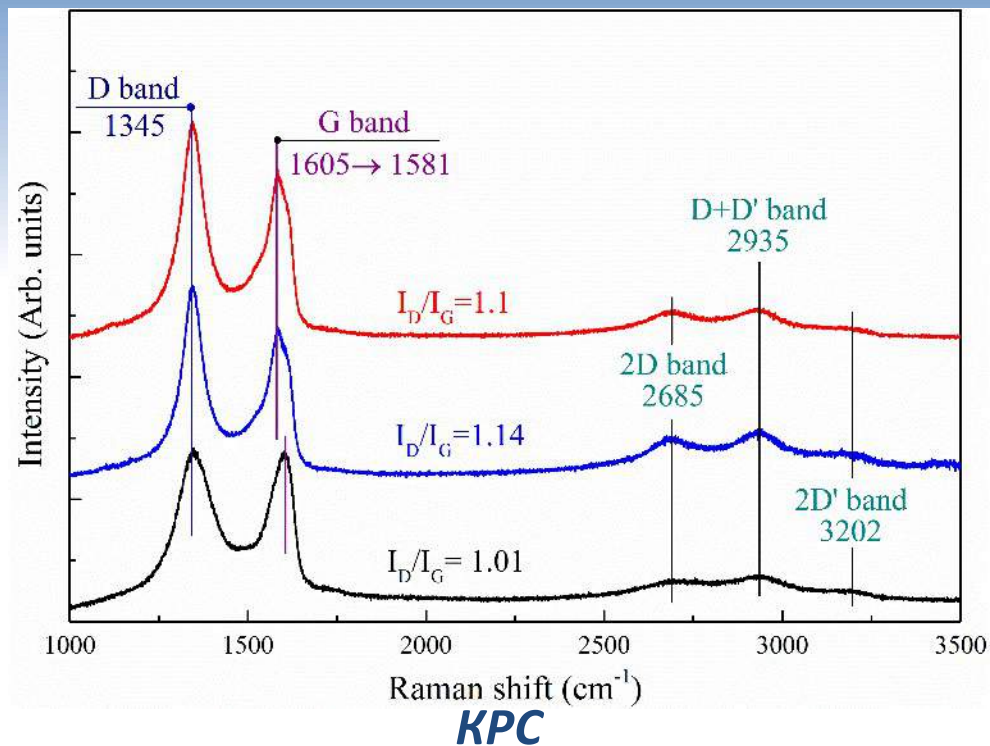


Cl 2p РФЭС



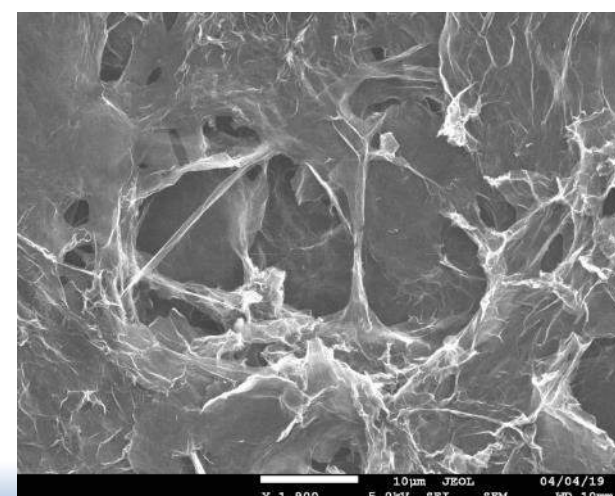
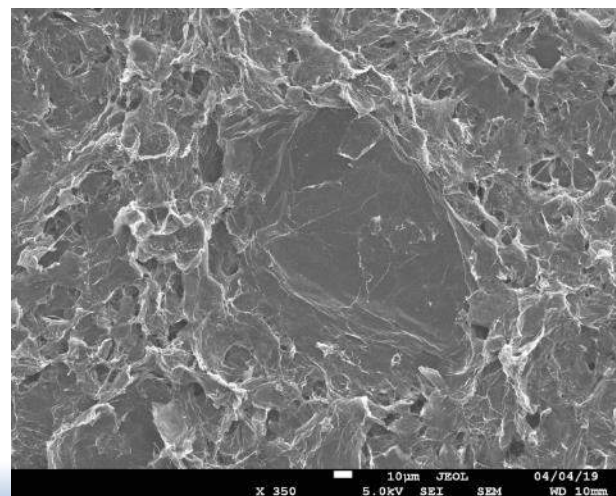
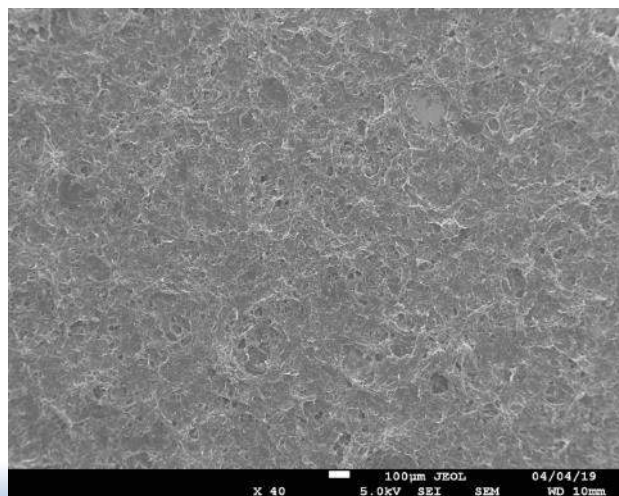
N 1s РФЭС

- ✓ Аминированный графен стабилен при нагреве до температур 200 °C
- ✓ Эффективность связывания 3-хлор бензилхлорида >85%
- Полученный аминированный графен может эффективно использоваться в качестве платформы для дальнейшей ковалентной модификации



ПЭМ изображения

- Аминированный графен имеет бездефектную структуру
- Образует пленки с сложной развитой морфологией

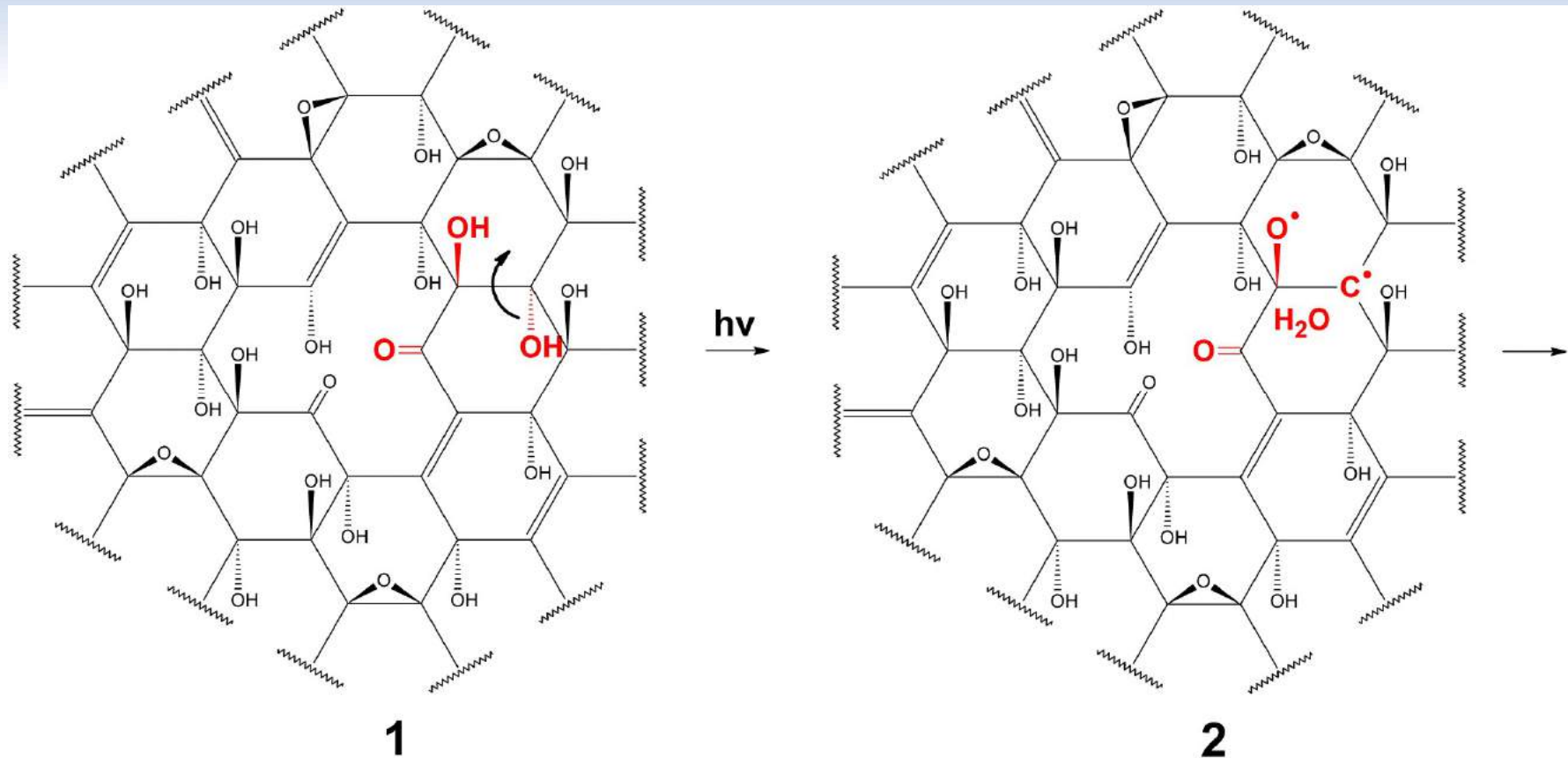


- *Разработана методика получения карбоксилированной формы графена, содержащей до 11 ат.% карбоксильных групп, обладающей перфорированной структурой и проводимостью 150-180 См/м.*
- *Продемонстрирована перспективность использования карбоксилирования графена в качестве трансдьюсера для хеморезистивных аптасенсоров.*
- *Разработана методика синтеза карбонилированных производных графена с 10 ат.% карбонильных групп и проводимостью 1-5 См/м, являющихся перспективной платформой для получения светоизлучающих структур*
- *Рассмотрен подход к получению аминированной формы графена с содержанием реакционно-способных аминных групп до 5 ат.% и проводимостью до 300 См/м*

Спасибо за внимание!

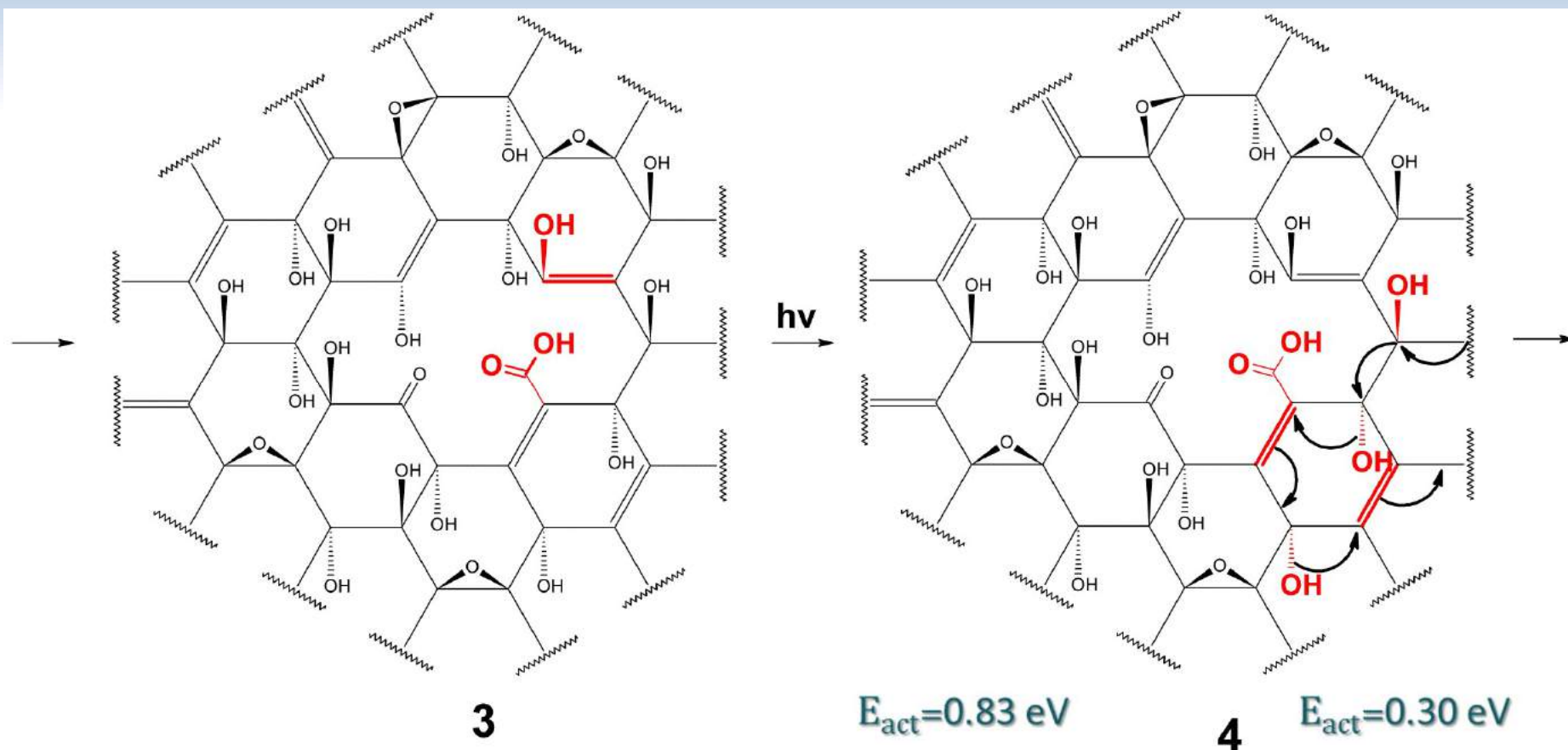


Photoinduced reaction leading to nanoscale perforation of graphene oxide



Photoinduced condensation (1) results in formation of the metastable intermediate structure (2)

Photoinduced reaction leading to nanoscale perforation of graphene oxide

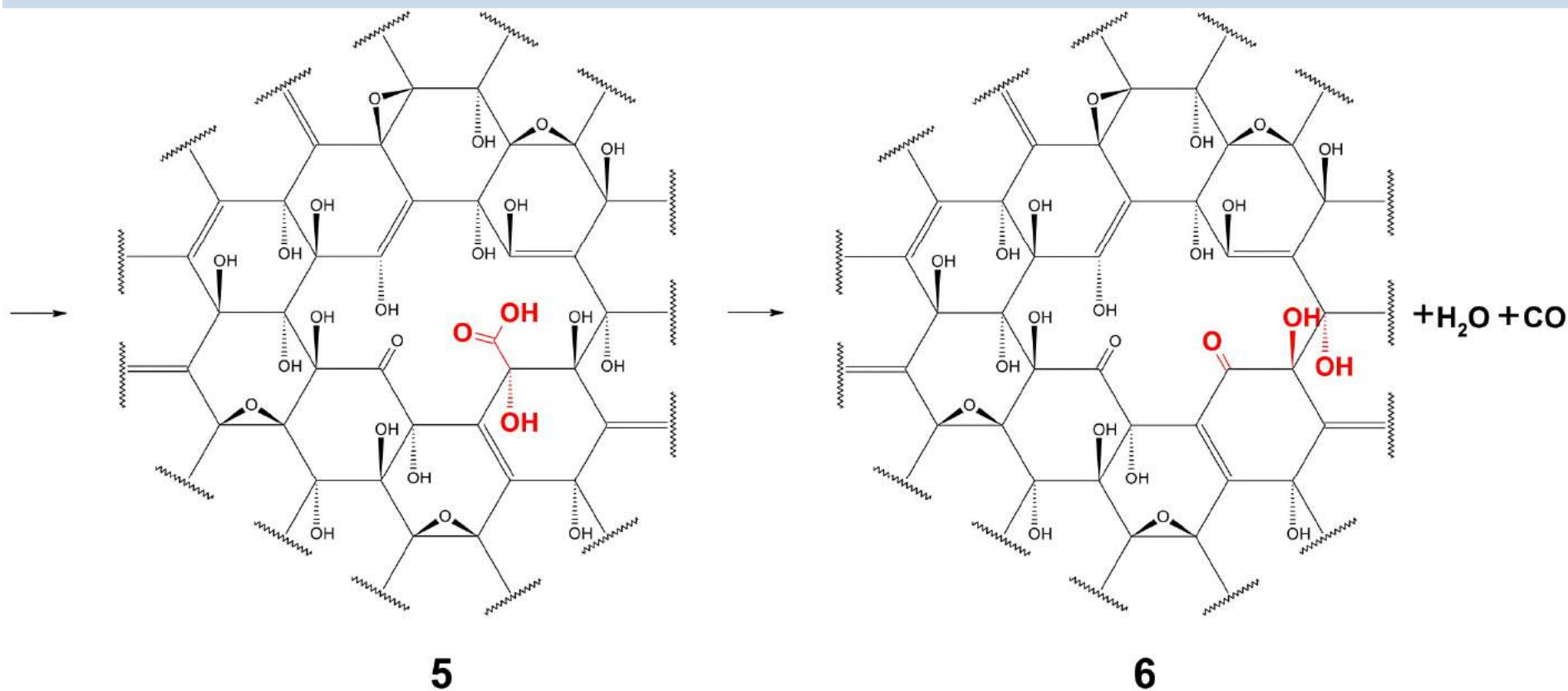


Cleavage of carbon bond occurs with simultaneous carboxyl group formation (3)

Epoxy diffusion

Hydroxyl diffusion

Photoinduced reaction leading to nanoscale perforation of graphene oxide

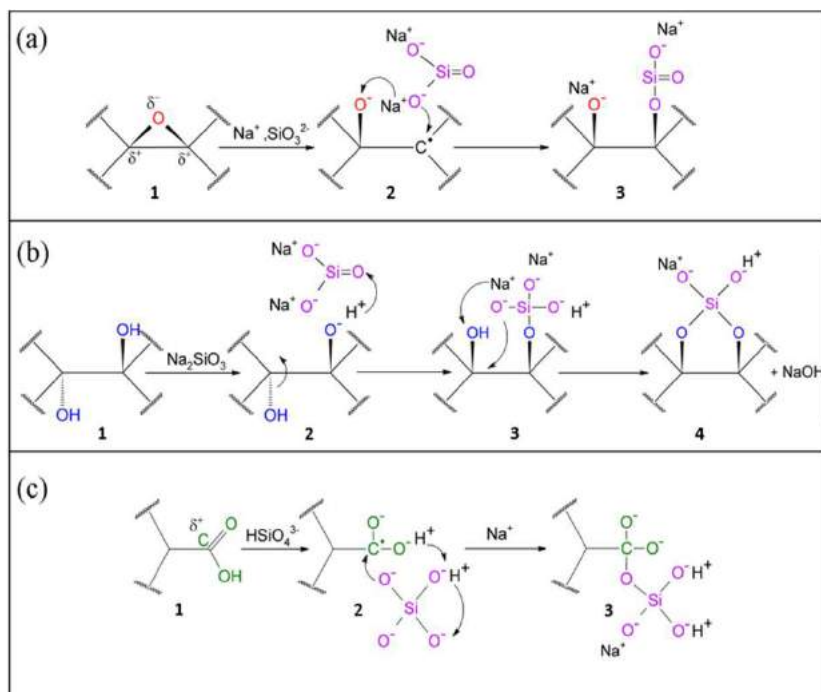


Subsequent reaction between the formed carboxyl and hydroxyl groups (5) leads to formation of a new ketone group and returning of the whole system into the initial state (6=1)

Mechanism and intermediates

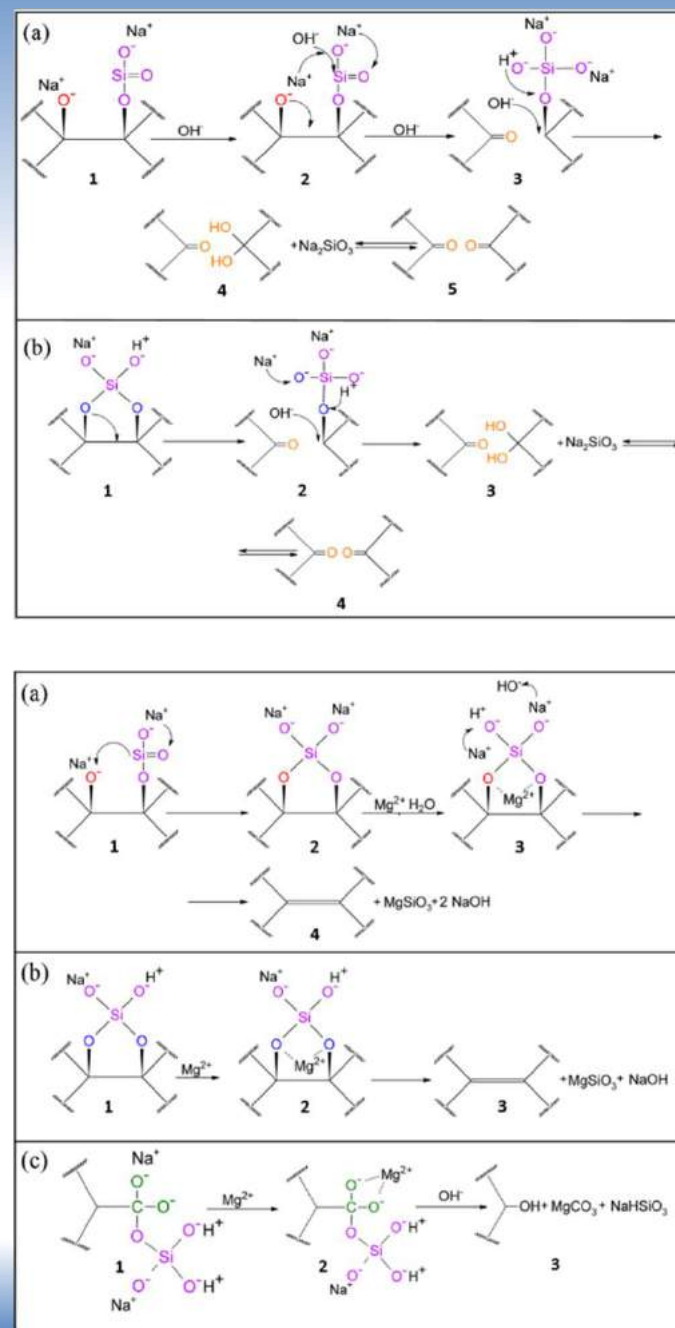
Deoxygenation mechanism:

- Formation of the silica intermediate
- Elimination of the intermediate



Alkali
metals

Earth-
Alkali
metals



- Earth-alkali metal cations are required for complete reduction of the GO
- Two types of the modified graphene can be obtained within reduction process