

**ТУЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ**



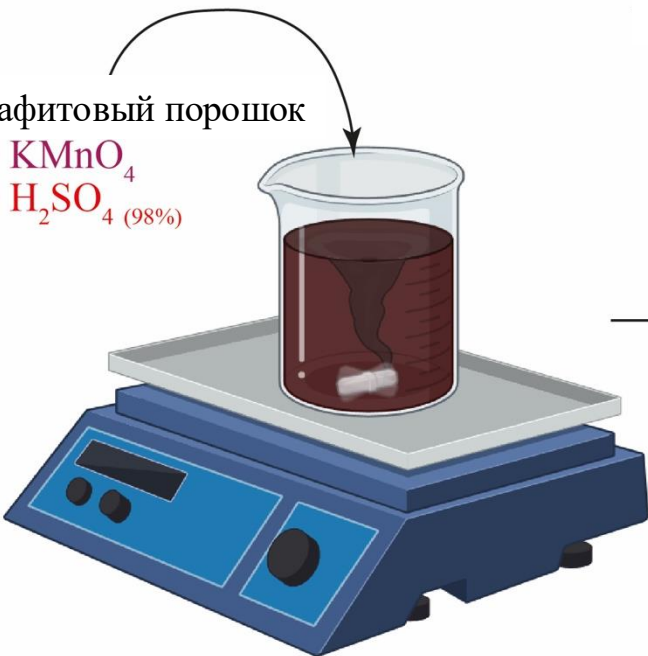
**Лаборатория
экологической и
медицинской
биотехнологии**

Электрохимическая эксфолиация графита: перспективный подход к получению функционализированного оксида графена для применения в электрохимии

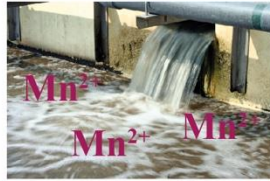
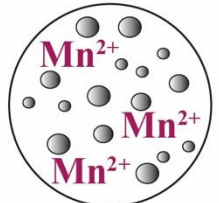
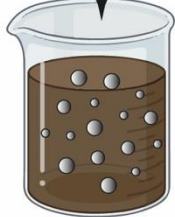
м.н.с. лаборатории ЭиМБ Оськин П.В.
Тульский государственный университет

Метод Хаммера

Графитовый порошок
+ KMnO_4
+ H_2SO_4 (98%)

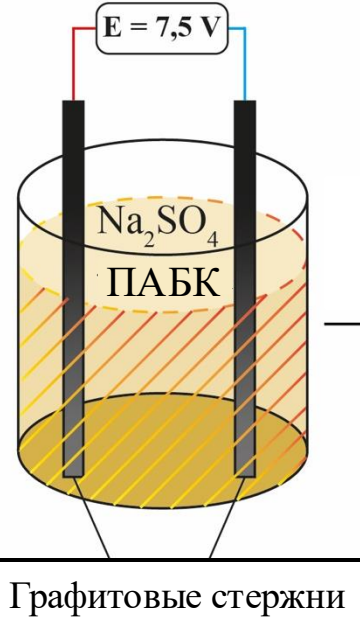


Суспензия
оксида графена

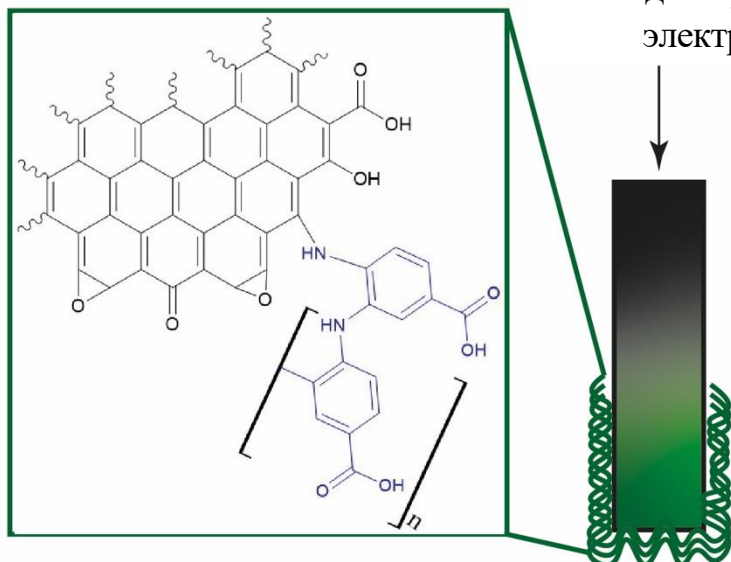


- Смесь KMnO_4 и H_2SO_4 взрывоопасна;
- Сточные воды, содержащие Mn^{2+} ;
- Необходимость восстановления;
- Необходимость дополнительной функционализации.

Электрохимическое отслаивание (эксфолиация) графита

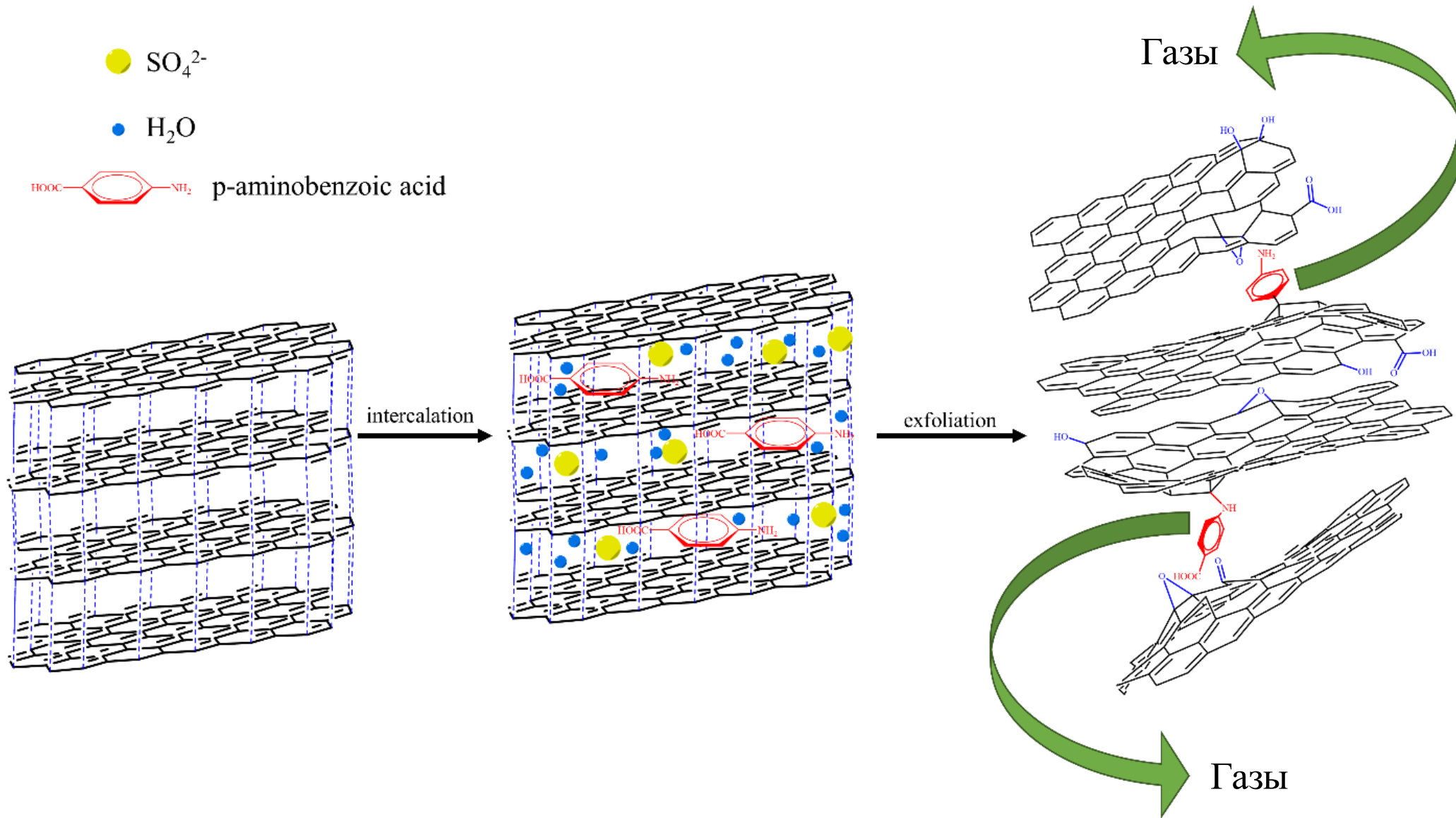


Модифицированный
оксидом графена
электрод

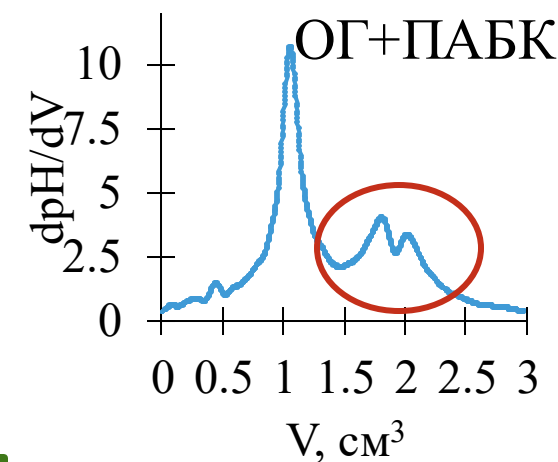
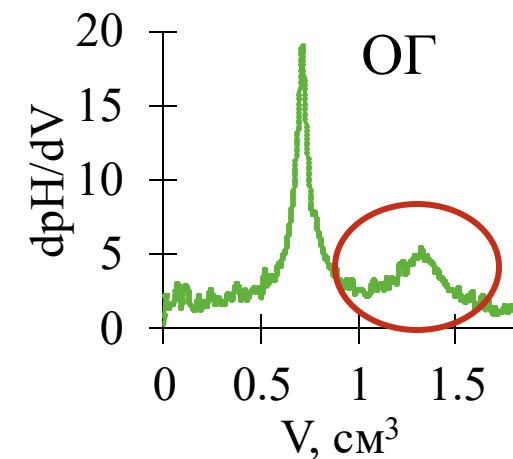
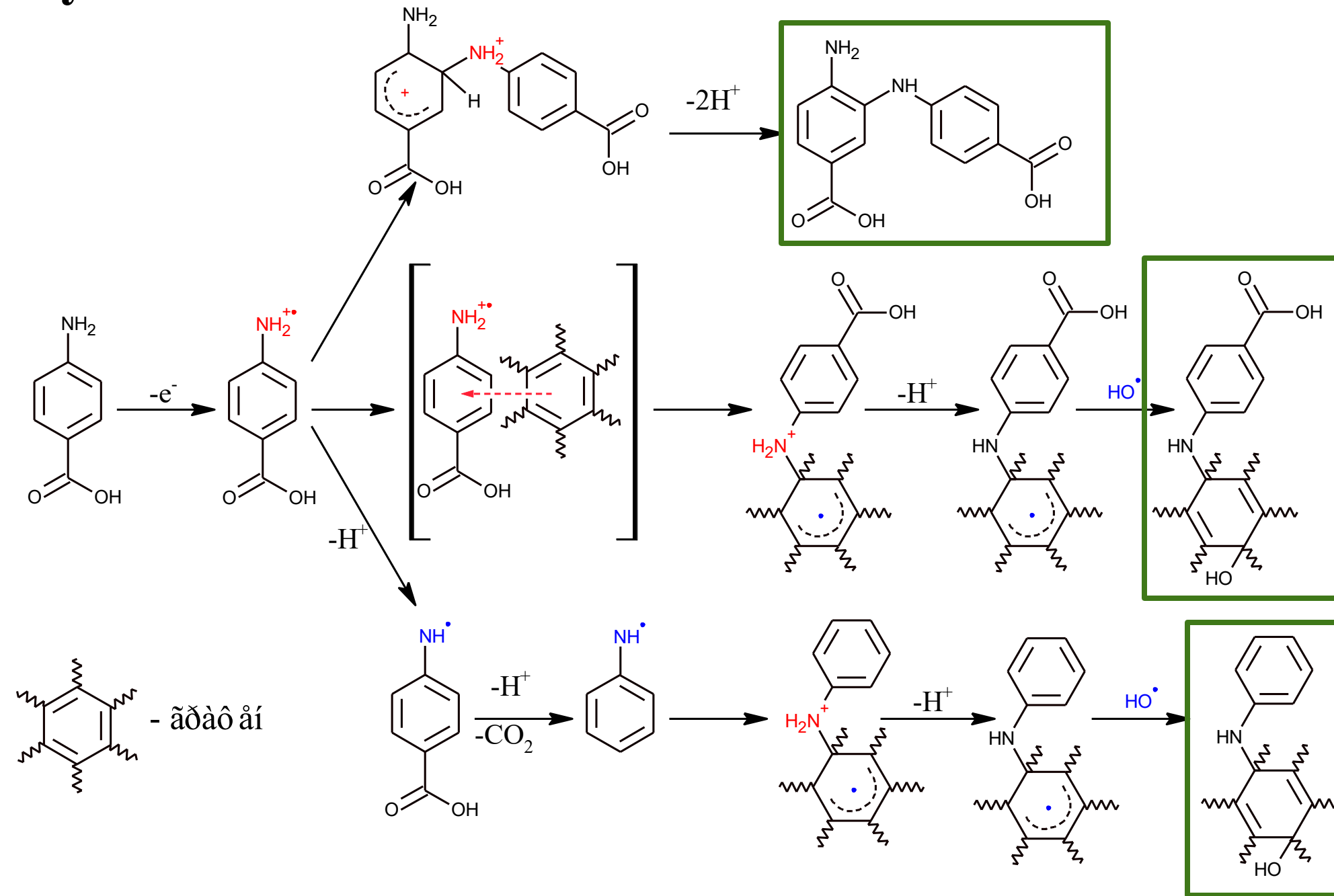


- + Взрывобезопасна;
- + Есть возможность тонкой настройки свойств;
- + Соответствует принципам «зеленой» химии;
- + Позволяет проводить функционализацию в процессе получения ОГ.

Получение оксида графена

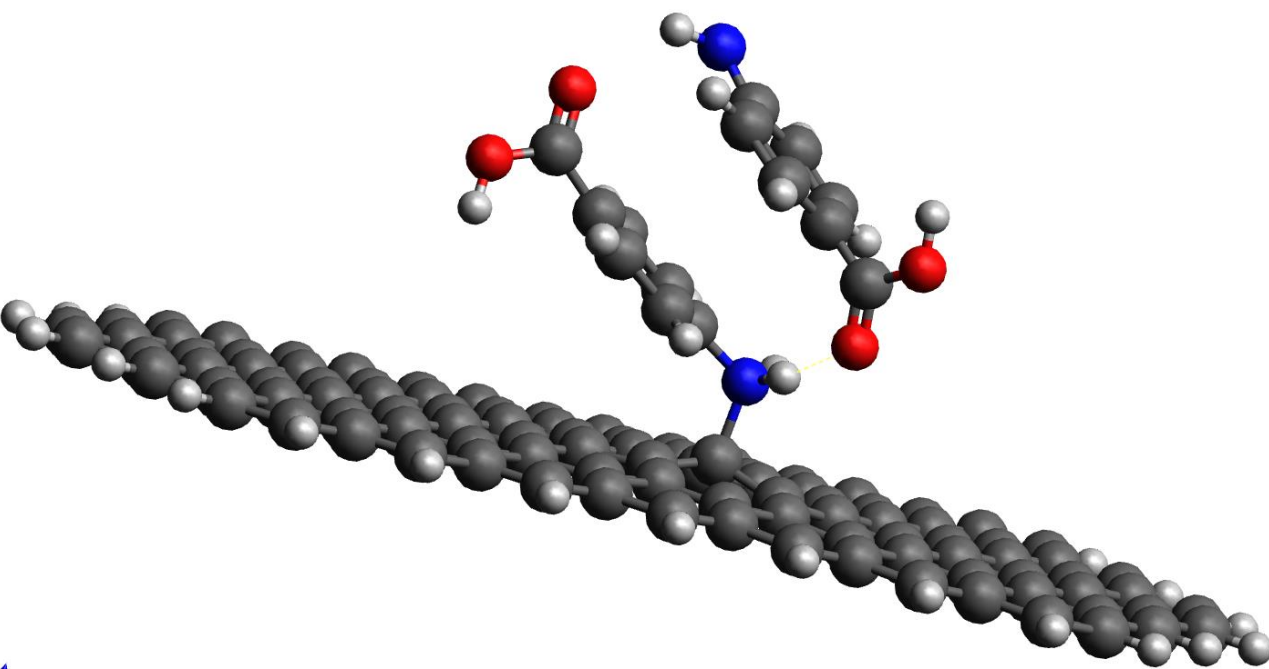


Функционализация ОГ ПАБК

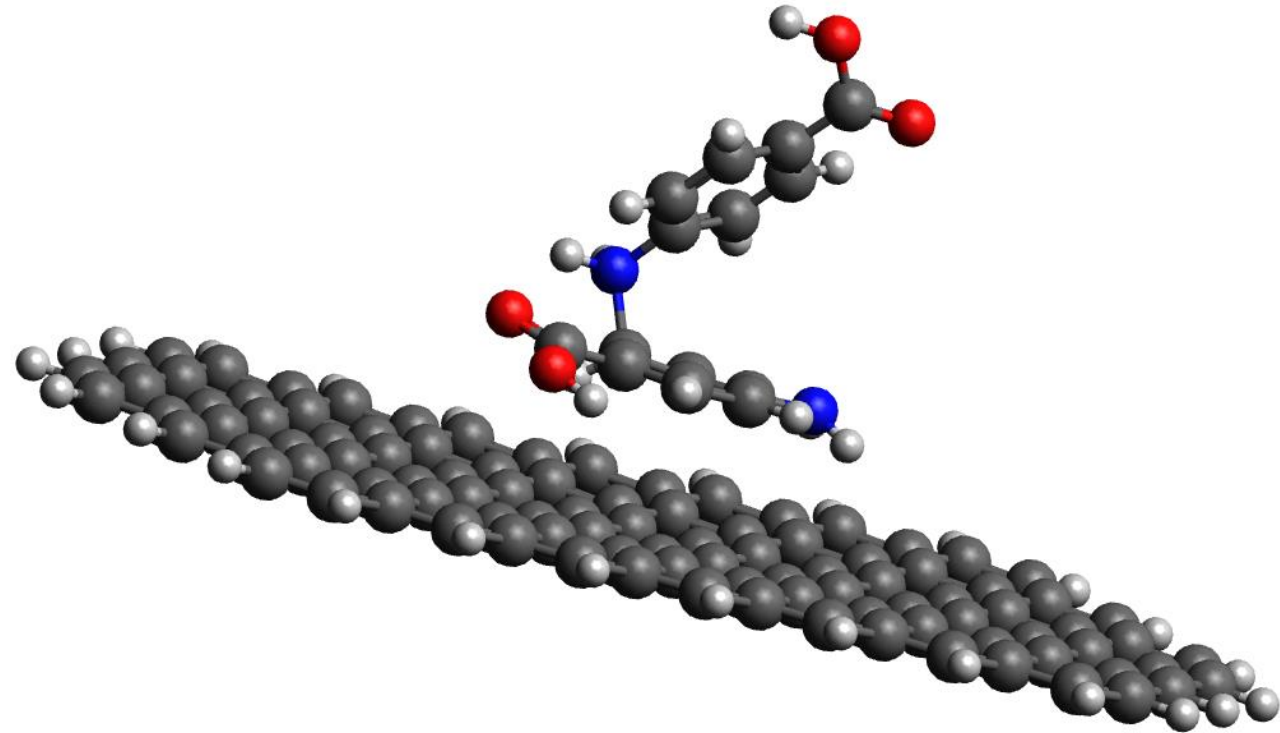


Аминный N, ммоль/г	$6,9 \pm 0,1$
COOH, ммоль/г	$7,2 \pm 0,2$

Полимеризация п-аминобензойной кислоты в процессе электрохимической эксфолиации графита



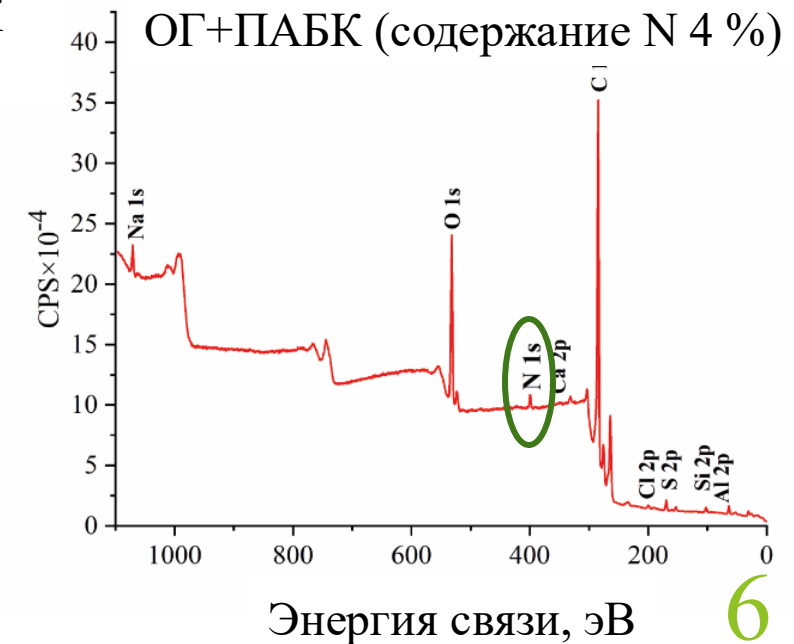
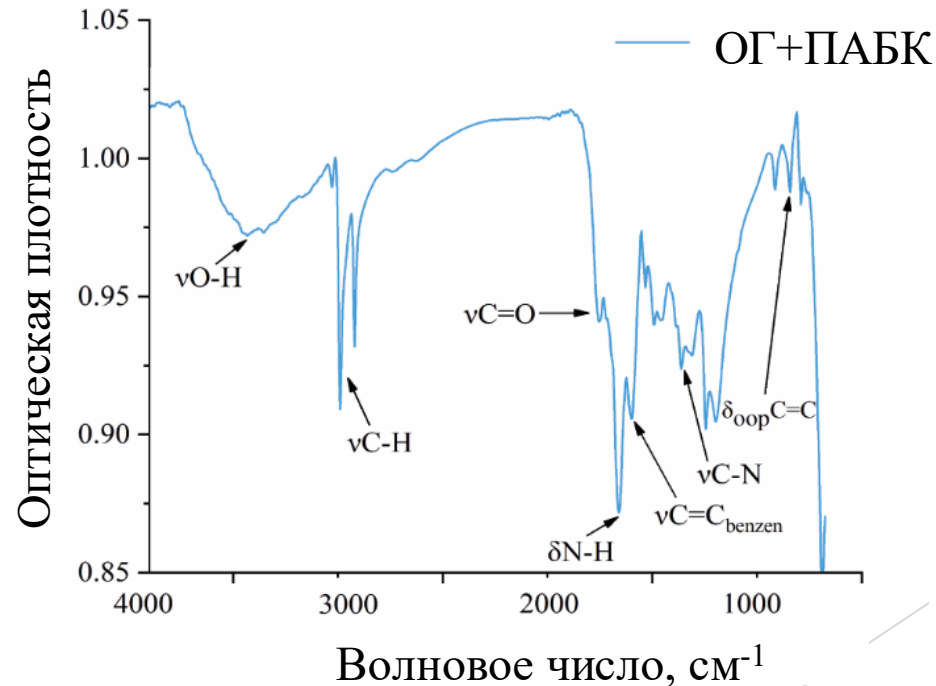
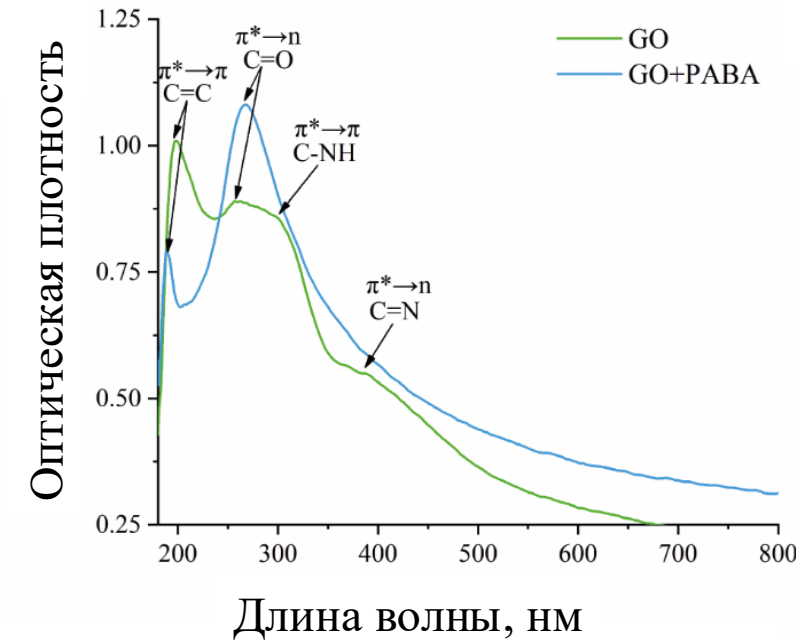
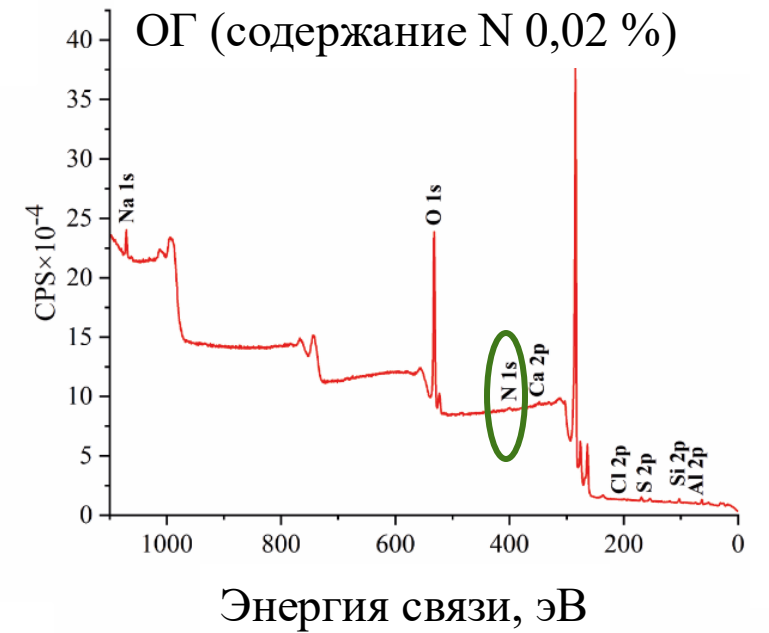
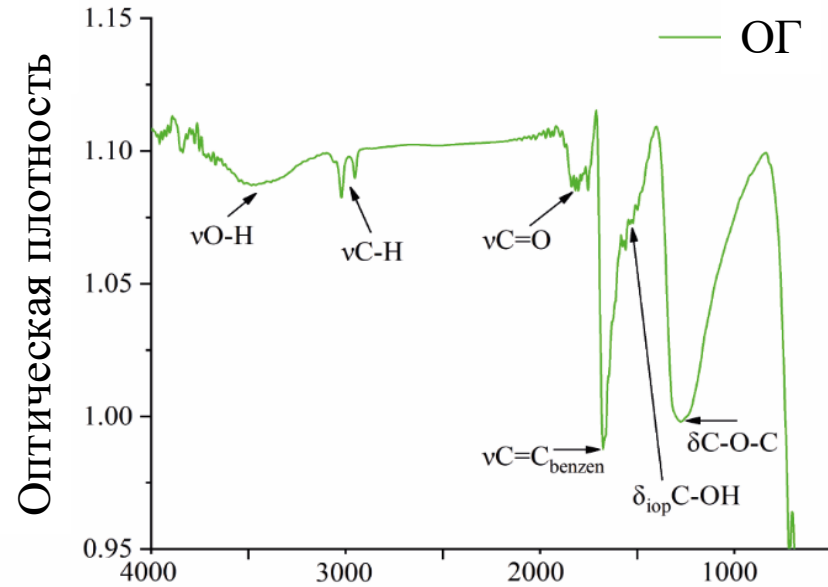
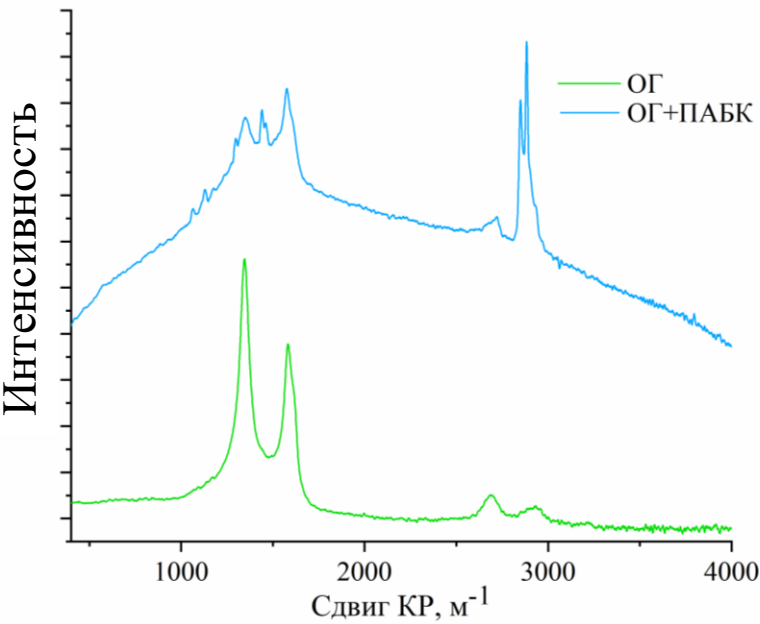
$$\Delta G_{TS} = 664.42021 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta G_{TS} = 745.80423 \text{ кДж/моль}$$

ΔG_{TS} – энергия Гиббса переходного состояния (метод расчета PM6-DH2)

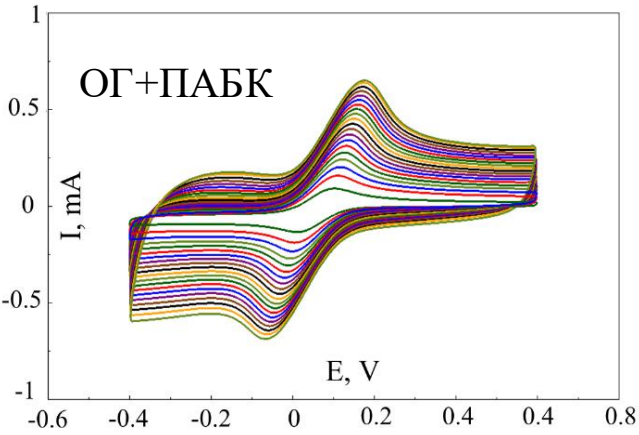
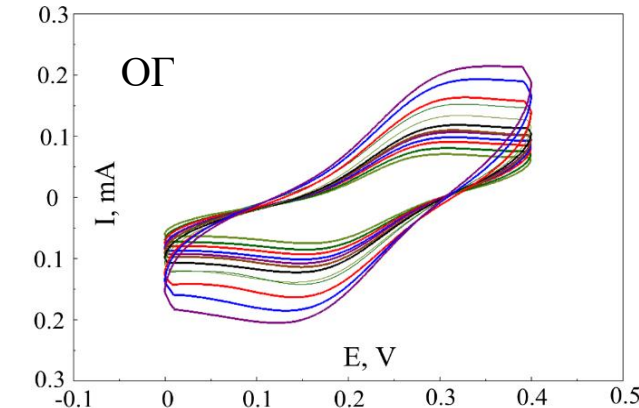
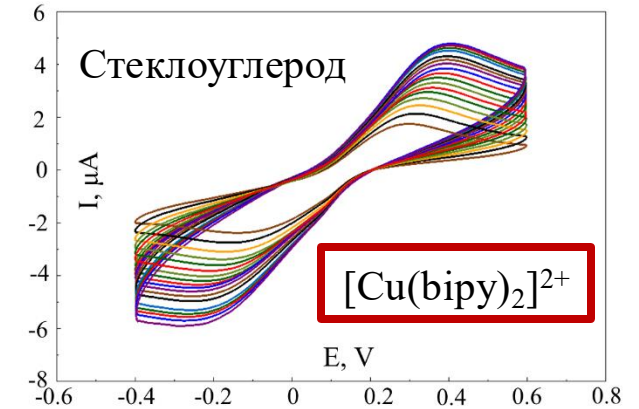
Характеристика оксида графена спектральными методами



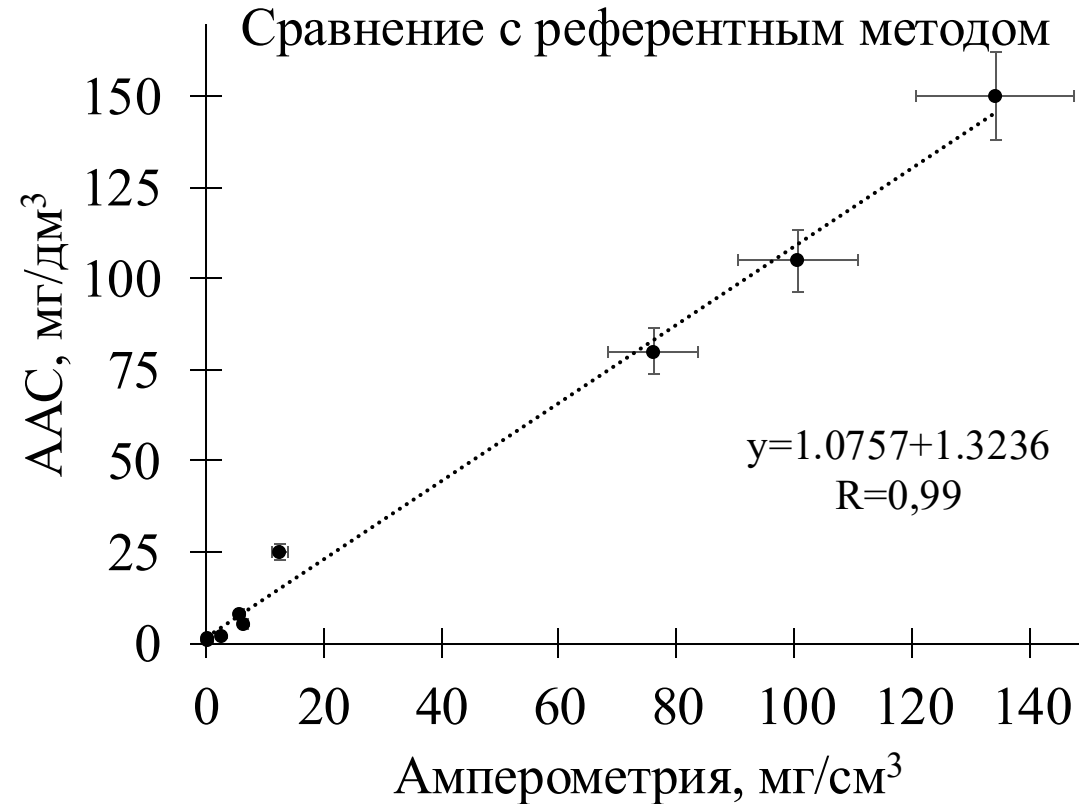
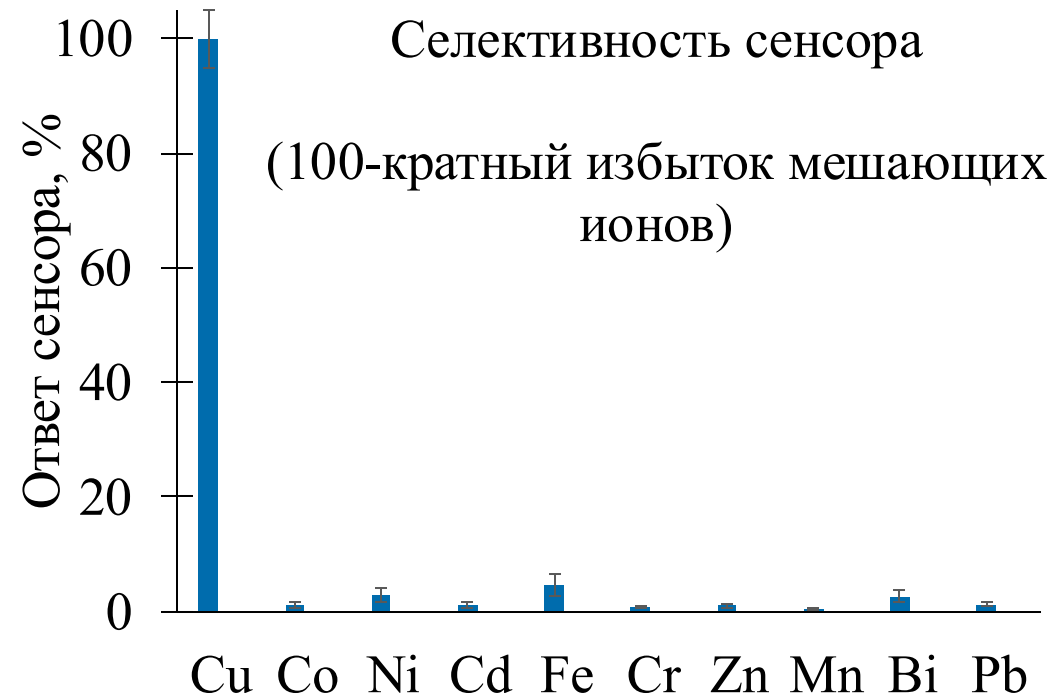
Характеристика оксида графена с помощью электрохимических зондов

э/х зонд	Параметр	Стеклоуглерод	ОГ	ОГ+ПАБК
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	ΔE_{100} , мВ	190 ± 3	162 ± 7	144 ± 2
	$k_s \times 10^4$, см/с	5.9 ± 0.1	2 ± 1	1.3 ± 0.3
	S , мм ²	6 ± 1	5 ± 1	4 ± 1
$[\text{Cu}(\text{bipy})_2]^{2+}$	ΔE_{100} , мВ	337 ± 5	276 ± 4	171 ± 3
	$k_s \times 10^4$, см/с	6.3 ± 0.2	4.8 ± 0.6	18.3 ± 0.6
	S , мм ²	7 ± 1	14 ± 2	13 ± 1
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	E_{100} , мВ	-0.485	-0.367	-0.354
	$k_s \times 10^3$, см/с	2.7	3.5	3.5
	S , мм ²	7 ± 1	15 ± 1	14 ± 2
парацетамол	E_{100} , мВ	810	781	765
	$k_s \times 10^3$, см/с	2.5	2.8	3.2
	S , мм ²	7 ± 1	15 ± 1	13 ± 2

ΔE_{100} – разность между потенциалами анодного и катодного пиков при скорости развертки потенциала 100 мВ/с; k_s – константа скорости гетерогенного переноса электронов; E_{100} – потенциал пика необратимого электрохимического процесса при скорости развертки потенциала 100 мВ/с; S – электрохимически-активная площадь электрода



Электрохимический сенсор для определения ионов Cu^{2+}



ААС – атомно-абсорбционная спектроскопия

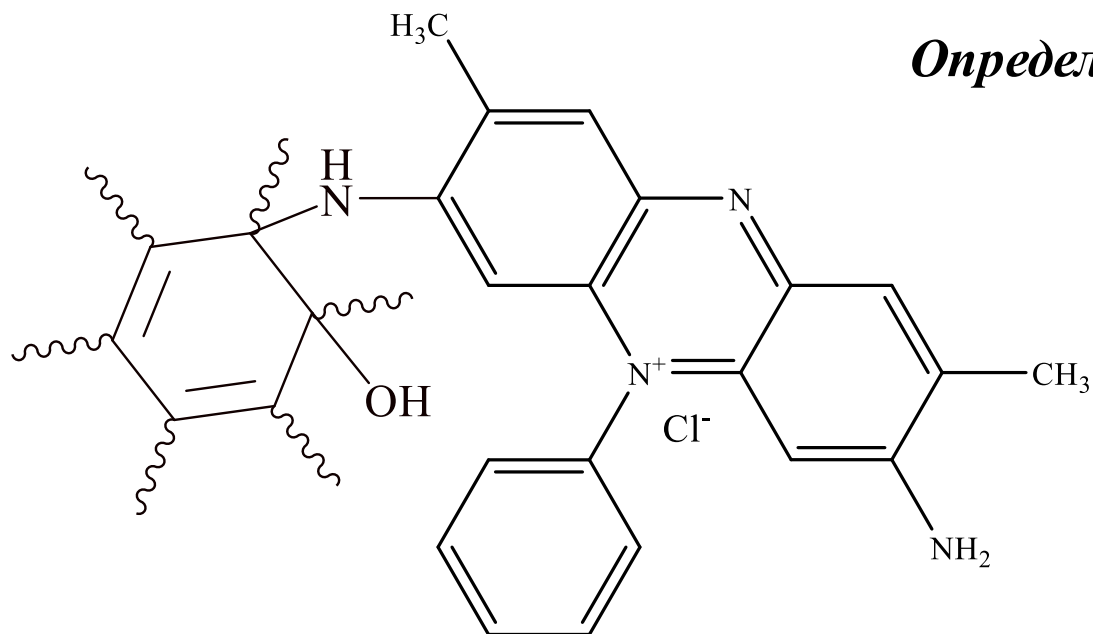
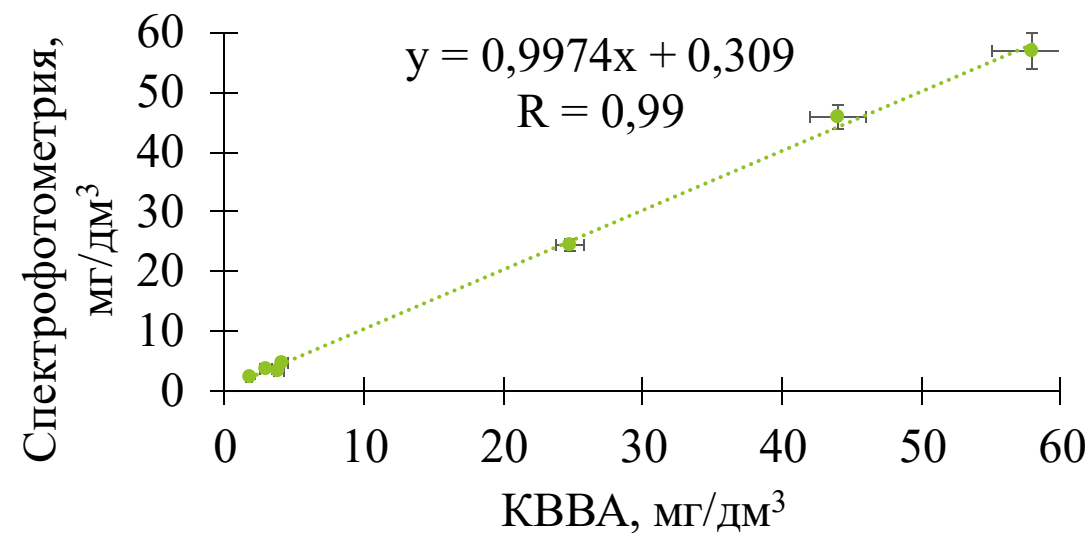
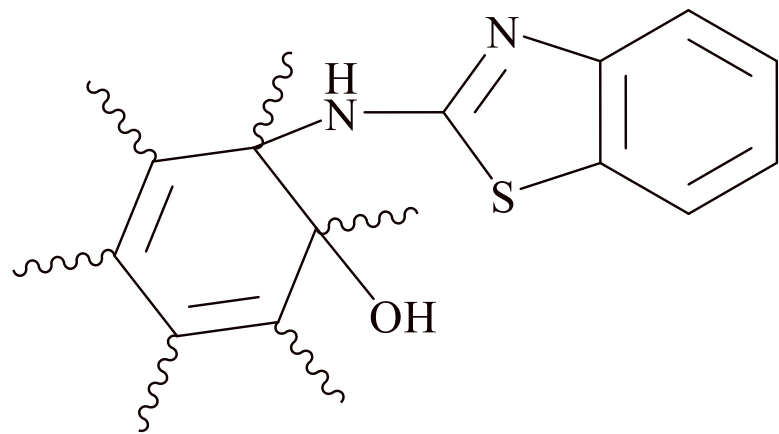
Электрохимический сенсор для определения ионов Cu^{2+}

Метод	Е, mV	Линейный диапазон, μM	S, $\mu\text{A}/\text{mM}$	ПО, μM	$\text{C}_\text{н}$, μM	Литература
Амперометрия (ОГ+ПАБК)	-0.1	0.2-120	170 ± 20	0.06	0.2	Эта работа
КВВА	0.08	3-20	7.7 ± 0.5	10	3	https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.12.017
ДИВА	0.02	570-2310	3	8.81	29.4	https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104299
ДИВА	-0.15	2-4	-	1.4	4.7	https://doi.org/10.1007/s13391-020-00222-3
КВВА	-0.05	100-1750	372	0.05	0.17	https://doi.org/10.1016/j.talanta.2024.126520
ИВА	0.12	10-180	640	0.03	0.09	https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.12.160
ИВА	-0.1	0.005-3.7	14873	0.001	0.005	https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.119610

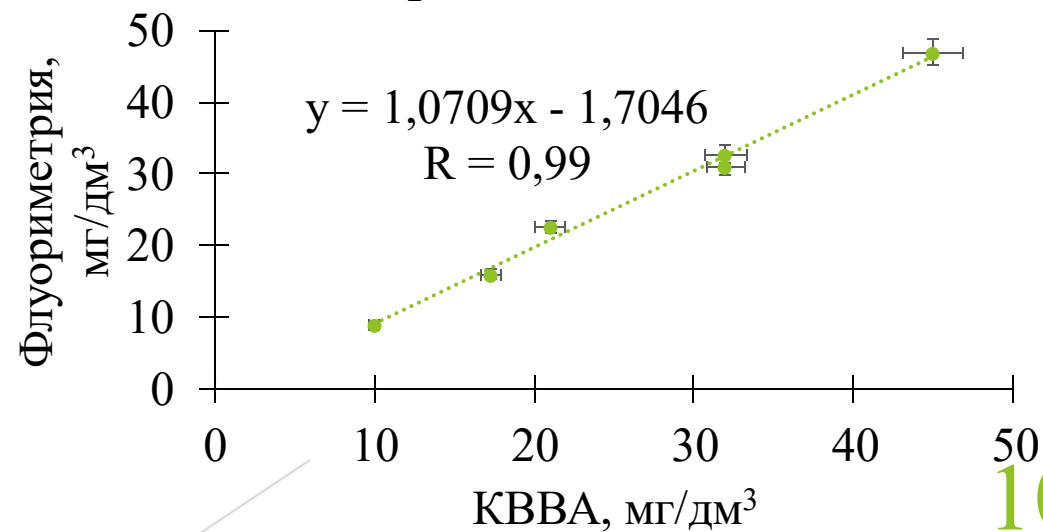
Е – потенциал восстановления; S- коэффициент чувствительности; ПО – предел обнаружения; $\text{C}_\text{н}$ – нижняя граница определяемых концентраций; КВВА – квадратно-волновая вольтамперометрия; ДИВА – дифференциально-импульсная вольтамперометрия; ИВА – инверсионная вольтамперометрия

Примеры других электрохимических сенсоров

Определение индигокармина (E132)



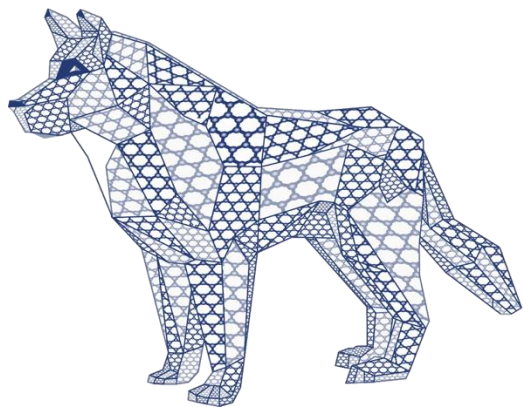
Определение рибофлавина (витамин В₂)



Выводы

1. Продемонстрировано, что электрохимическая эксфолиация графита в присутствии ароматических аминов является перспективным одностадийным методом получения функционализированного оксида графена для последующего применения при разработке электрохимических сенсоров
2. Предложен механизм функционализации ОГ фрагментами ароматических аминов в процессе электрохимической эксфолиации графита
3. Функционализированный оксид графена охарактеризован с использованием комплекса физико-химических методов анализа. Продемонстрированы высокие электрохимические характеристики полученного материала.
4. Материал успешно применен при создании высокоселективных и чувствительных электрохимических сенсоров для определения ионов меди, рибофлавина и индигокармина. Результаты анализа реальных образцов хорошо согласуются с данными референтных методов.
5. Предложенный подход открывает перспективы для направленного синтеза графеновых материалов с заданными свойствами для задач электроанализа и сенсорики.

Спасибо за внимание!



**ТУЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ**



**Лаборатория
экологической и
медицинской
биотехнологии**