

Научная статья

УДК 541.64: 547.1: 620.1

doi: 10.17223/24135542/38/6

## **Получение 3D графеновых материалов и изучение их сорбционных свойств**

**Виктория Валерьевна Гнатовская<sup>1</sup>, Дарья Тарасовна Куриленко<sup>2</sup>,  
Оксана Николаевна Осколкова<sup>3</sup>, Елена Андреевна Выликов<sup>4</sup>,  
Екатерина Валерьевна Хомутова<sup>5</sup>, Александр Александрович Ларин<sup>6</sup>,  
Галина Кузьминична Волкова<sup>7</sup>, Валентина Александровна Глазунова<sup>8</sup>,  
Дарья Евгеньевна Наймушина<sup>9</sup>**

<sup>1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8</sup> *Институт физико-органической химии и углехимии  
им. Л.М. Литвиненко, Донецк, Россия*

<sup>6</sup> *Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского  
Российской академии наук, Москва, Россия*

<sup>7, 8, 9</sup> *Донецкий физико-технический институт им. А.А.Галкина, Донецк, Россия*

<sup>1</sup> *viktoriasuhareva777@gmail.com*

<sup>2</sup> *kurilencnodash@yandex.ru*

<sup>3</sup> *gares@list.ru*

<sup>4</sup> *alena.viliwok@yandex.ru*

<sup>5</sup> *ek.khomutova75@yandex.ru*

<sup>6</sup> *al\_larin@ioc.ac.ru*

<sup>7</sup> *volkova9586@mail.ru*

<sup>8</sup> *glasunova-2007@rambler.ru*

<sup>9</sup> *musia.2014@yandex.ru*

**Аннотация.** Рассматривается использование оксида графита (ОГ) как углеродной основы для создания пористых сорбентов и катализаторов, что на сегодняшний день является актуальной задачей в области очистки воды и органического синтеза. Целью данного исследования стали получение трехмерных графеновых материалов путем химического восстановления ОГ и изучение их сорбционных свойств.

Оксид графита синтезирован по модифицированному методу Хаммерса. Проведено восстановление оксида графита (вОГ) при воздействии ультразвука в водной среде аскорбиновой кислотой (АК) и этилендиамином (ЭДА). В результате восстановления были получены гидрогели вОГ. Графитовые аэрогели были получены путем высушивания гидрогелей методом сублимации. Для характеристики материалов на основе оксида графита / графена использованы рентгенофазовый анализ, сканирующая микроскопия в сочетании с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией, просвечивающая электронная микроскопия, ИК-спектроскопия и метод комбинационного рассеивания. Удельная поверхность ( $S_{уд}$ ) углеродных материалов измеряли по индикатору метиленовому голубому. Образцы восстановленного ОГ имеют различную морфологию. Было сделано предположение, что в процессе восстановления ЭДА происходит функционализация кислородсодержащих групп на поверхности оксида графена. Наибольшей пористостью и удельной поверхностью по отношению к метиленовому голубому обладают образцы аэрогеля вОГ, полученные при восстановлении ЭДА. Так,  $S_{уд}$  для вОГ-ЭДА составила  $512,25 \pm 35,85 \text{ м}^2/\text{г}$ , в то время как для вОГ-АК  $461,03 \pm 18,44 \text{ м}^2/\text{г}$ . В то

же время полученные результаты  $S_{уд}$  практически вполнину меньше приведенных в литературе. Данное различие может быть объяснено разницей в условиях определения удельной поверхности.

Таким образом, полученные в работе аэрогели вОГ могут быть перспективными для использования в области сорбционных технологий и катализа, а функционализированный оксид графена может использоваться как платформа для создания новых функциональных материалов. Кроме того, следует отметить важность исследования механизмов окисления и восстановления графена для повышения его функциональности в различных прикладных областях.

**Ключевые слова:** оксид графита, модифицированный метод Хаммерса, аэрогель, сорбция, удельная поверхность

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования (проект FRES-2024-0002, «Создание нового поколения функциональных материалов»). Авторы выражают благодарность за работу и предоставление данных ЦКП ИОХ РАН, в частности за помощь при съемке СЭМ-микроскопии ведущего научного сотрудника А.С. Кашину.

**Для цитирования:** Гнатовская В.В., Куриленко Д.Т., Осколкова О.Н., Выливок Е.А., Хомутова Е.В., Ларин А.А., Волкова Г.К., Глазунова В.А., Наймушина Д.Е. Получение 3D графеновых материалов и изучение их сорбционных свойств // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 38. С. 70–85. doi: 10.17223/24135542/38/6

Original article

doi: 10.17223/24135542/38/6

## **Preparation 3D graphene materials and studying their sorption properties**

**Viktoriya V. Gnatovskaya<sup>1</sup>, Darya T. Kurilenko<sup>2</sup>, Oksana N. Oskolkova<sup>3</sup>,  
Elena A. Vyliwok<sup>4</sup>, Ekaterina V. Khomutova<sup>5</sup>, Alexander A. Larin<sup>6</sup>,  
Galina K. Volkova<sup>7</sup>, Valentina A. Glazunova<sup>8</sup>, Darya E. Naimushina<sup>9</sup>**

<sup>1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8</sup> *L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry,  
Donetsk, Russian Federation*

<sup>6</sup> *Institute of Organic Chemistry named after N.D. Zelinsky of the Russian Academy  
of Sciences, Moscow, Russian Federation*

<sup>7, 8, 9</sup> *Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering, Donetsk, Russian Federation*

<sup>1</sup> *viktoriasuhareva777@gmail.com*

<sup>2</sup> *kurilencodash@yandex.ru*

<sup>3</sup> *gares@list.ru*

<sup>4</sup> *alena.viliwok@yandex.ru*

<sup>5</sup> *ek.khomutova75@yandex.ru*

<sup>6</sup> *al\_larin@ioc.ac.ru*

<sup>7</sup> *volkova9586@mail.ru*

<sup>8</sup> *glasunova-2007@rambler.ru*

<sup>9</sup> *musia.2014@yandex.ru*

**Abstract.** The study explores the potential of graphite oxide (GO) as a carbon base for the fabrication of porous sorbents and catalysts, a subject of pressing concern in the

domains of water purification and organic synthesis. The research objective was to obtain three-dimensional graphene materials by chemical reduction and to study their sorption properties.

Graphite oxide was synthesized using a modified Hammers method. Graphite oxide was reduced by exposure to ultrasound in an aqueous medium with ascorbic acid (AK) and ethylenediamine (EDA). Hydrogels from reduced graphite oxide (rGO) were freeze-dried. Graphite aerogels were obtained by drying hydrogels by sublimation. Aerogels were characterized by the following methods X-ray phase analysis, scanning electron microscope and energy-dispersive X-ray spectroscopy, transmission electron microscopy, IR- and Raman spectroscopy. The specific surface area ( $S_{sa}$ ) of the carbon materials was measured using a methylene blue. The samples of rGO have different morphologies. It was hypothesised that, during the process of reduction by EDA, oxygen-containing groups would be functionalised on the surface of graphene oxide. The samples of aerogel from rGO obtained during EDA reduction were found to have the highest porosity and specific surface area relative to methylene blue. Thus, the  $S_{sa}$  for rGO-EDA to be  $512,25 \pm 35,85 \text{ m}^2/\text{g}$ , while for rGO -AK, it was found to be  $461,03 \pm 18,44 \text{ m}^2/\text{g}$ . However, that these values are approximately half of those reported in the literature. This discrepancy can be attributed to the variation in the conditions employed for determining the specific surface area. Consequently, the rGO aerogels obtained in the present study hold promise for application in the domain of sorption technologies and catalysis, with the functionalised graphene oxide serving as a foundation for the creation of novel functional materials. It is also important to note the necessity of studying the mechanisms of oxidation and reduction of graphene in order to enhance its functionality in a variety of applications.

**Keywords:** graphite oxide, modified Hummer's method, aerogel, sorption, specific surface area

**Acknowledgments:** This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education (project FRES-2024-0002, "Creation of a new generation of applied functional materials"). The authors are grateful for the work and provision of data to the Collective Use Centre of the Zelinskiy Institute of Organic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, and, in particular, for assistance in SEM microscopy imaging to senior researcher A.S. Kashin.

**For citation:** Gnatovskaya, V.V., Kurilenko, D.T., Oskolkova, O.N., Vylivok, E.A., Khomutova, E.V., Larin, A.A., Volkova, G.K., Glazunova, V.A., Naimushina, D.E. Preparation 3D graphene materials and studying their sorption properties. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2025, 38, 70–85. doi: 10.17223/24135542/38/6

## Введение

Благодаря большой площади поверхности, хорошей адсорбционной способности и высокой совместимости с различными функциональными группами материалы из оксида графита (ОГ) представляют интерес как пористые сорбенты в технологиях очистки воды [1], а также при использовании их в качестве безметаллородных катализаторов, композитных катализаторов или катализаторных носителей в органическом синтезе [2, 3]. В работе [4] отмечено, что окисленные графены за счет наличия кислорода в структуре более гидрофильны по сравнению с восстановленными, поэтому материалы, созданные на его основе, будут селективными к органическим молекулам,

содержащим полярные функциональные группы. При этом восстановленный оксид графена обладает выраженными гидрофобными свойствами, что делает возможным применение его для сорбции масел и нефти [5, 6].

Обширные  $\pi$ -сопряженные домены на поверхности ОГ обеспечивают взаимодействие ароматических соединений с поверхностью графена и значительно облегчают адсорбцию / активацию ароматических соединений на углеродной основе, а наличие карбоксильных групп и сульфогрупп обеспечивают протекание кислотного катализа [7].

Таким образом, изучение механизма окисления графена, а также совершенствование методов восстановления ОГ с целью получения графеновых материалов с хорошими адсорбционными свойствами все так же остается актуальной. Цель работы – получение 3D графеновых материалов путем химического восстановления и изучение их сорбционных свойств.

## **Методы**

### ***Синтез оксида графита по модифицированному методу Хаммерса и получение его водной суспензии***

Лимитирующей стадией при окислении графита является процесс диффузии окислителя в межслоевое пространство графита, поэтому классический метод синтеза ОГ по методу Хаммерса был модифицирован [8].

Водные суспензии ОГ готовили растворением навески высушенного ОГ в дистиллированной воде. Полученную суспензию обрабатывали ультразвуком в УЗ-ванне Codyson CD-4800 (42 кГц, 70 Вт) в течение 30 мин.

### ***Получение восстановленного ОГ (вОГ)***

Восстановление ОГ было проведено химическим методом с использованием в качестве восстановителей аскорбиновой кислоты (АК) и этилендиамина (ЭДА).

#### ***Восстановление АК***

В термостатируемый реактор помещали навеску ОГ и добавляли дистиллированную воду (концентрация ОГ  $7,8 \text{ мг/см}^3$ ). Затем смесь обрабатывали УЗ в ультразвуковой ванне Codyson CD-4800 (42кГц, 70 Вт) в течение 1 ч для получения суспензии ОГ. Добавляли в реактор навеску АК (соотношение масс ОГ:АК = 1:2). Взаимодействие ОГ с АК проводили при температуре  $80^\circ\text{C}$  в течение 3–4 ч. Полученный продукт восстановления – плотный черный гидрогель, повторяющий форму реактора.

#### ***Восстановление ЭДА***

Синтез гидрогеля на основе ОГ проводился в стеклянном бюксе с герметично закрывающейся крышкой, в который добавляли точную навеску ОГ (0,045 г) и 15 мл дистиллированной воды. Затем полученную смесь подвергали УЗ-обработке в течение 40 мин с образованием гомогенной водной дисперсии ОГ (стойкая жидкость коричневого цвета). Далее к полученной дисперсии микрошприцом добавляли примерно 60 мкл ЭДА, доводя pH среды до 10–11, после чего реакционную смесь нагревали в течение 5–7 ч в сушильном шкафу при температуре  $100^\circ\text{C}$  до образования гидрогеля.

### *Получение аэрогелей с помощью сублимационной сушки*

Графитовые аэрогели были получены путем высушивания синтезированных гидрогелей методом сублимации в лиофильной сушке EV-DF10A Torpress with manifold в течение 26 ч ( $t = -65^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 0,1$  Па).

### *Исследование физико-химических свойств*

#### *Рентгенофазовый анализ (РФА)*

Особенности структуры графита, ОГ и ВОГ исследовали методом рентгенофазового анализа с помощью дифрактометра ДРОН-3 с использованием  $\text{CuK}\alpha$  излучения, длина волны  $\lambda\alpha = 1,54181 \text{ \AA}$  ( $U = 30 \text{ кВ}$ ,  $I = 20 \text{ мА}$ ). Дифрактограммы записывали в диапазоне углов  $2\Theta = 8,0\text{--}90^{\circ}$  со скоростью сканирования  $1^{\circ}/\text{мин}$ . Положение пиков на дифрактограммах определяли с точностью до  $2\Theta = 0,04^{\circ}$ . Расчетные и экспериментальные значения углов скольжения  $2\Theta$  оценивались с точностью  $(\Delta 2\Theta \pm 0,05)^{\circ}$ . Расчетные и экспериментальные значения межплоскостных расстояний оценивались с точностью  $(\Delta d(001) \pm 0,001) \text{ нм}$ . Оценку параметров дифрактограмм наноматериалов выполняли с использованием уравнения Вульфа–Брэгга:

$$2d\sin\Theta = N\lambda,$$

где  $d$  – межплоскостное расстояние, нм;  $\Theta$  – угол скольжения, град.;  $N$  – порядок отражения;  $\lambda$  – длина волны, нм.

#### *Метод комбинационного рассеивания*

Спектры комбинационного рассеяния света регистрировали с помощью системы LabRam-300 (Horiba Scientific Inc.), оснащенной микроскопом (увеличение  $50\times$  и  $100\times$ ) и телекамерой. Длина волны возбуждения HeNe-лазера составляла  $632,8 \text{ нм}$ . Спектральное разрешение  $2 \text{ см}^{-1}$ . Особое внимание уделялось предотвращению нагрева, вызванного лазером, который мог бы привести к повреждению образца. Поэтому используемая мощность лазера находилась в пределах  $0,05\text{--}5 \text{ МВт}$  в зависимости от типа образца. Диапазонные частоты были откалиброваны по линии Si на уровне  $520 \text{ см}^{-1}$  и линии газообразного  $\text{N}_2$  на уровне  $2230 \text{ см}^{-1}$ . Было выполнено микрокартирование с пространственным разрешением  $\sim 1 \text{ мкм}$ .

Средний размер кристаллического зерна в области  $\text{sp}^2$  ОГ был рассчитан по уравнению [9]

$$L_a(\text{nm}) = \frac{[2,4 \cdot 10^{-10} \cdot (\lambda_i)^4]}{\left[\frac{I_D}{I_G}\right]}$$

где  $L_a$  – средний размер зерен;  $I_D$  и  $I_G$  – интенсивности пиков  $D$  и  $G$  на спектрах комбинационного рассеяния соответственно;  $\lambda_i$  – длина волны лазера ( $632,8 \text{ нм}$ ).

#### *Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)*

Исследования морфологии и внутренней структуры углеродных наноматериалов проводили с использованием микроскопа JEM-200A фирмы JEOL. Образцы для микроскопии формировали на специально покрытых углеродом медных сетках путем помещения капли дисперсии исследуемого образца на сетку или нанесения его с помощью ультразвукового распылителя. Изображение в виде негативов фиксировали на фотопленку фирмы AGFA

(CAMERA CE, orthochromatic line film, ISO 9001 APPROVED). После проявления и сушки негативы оцифровывали при помощи фотокамеры SONY DSC-H5 или сканера CanoScan 8800F (Canon). Картины электронной дифракции для определения кристаллической структуры образца получали путем изменения фокусной площади магнитной линзы.

*Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (СЭМ-ЭДС)*

Морфологию поверхности и элементный состав наноматериалов исследовали с помощью растрового (сканирующего) электронного микроскопа JSM-6490LV (Япония), оснащенного оборудованием для спектроскопии энергодисперсионного рентгеновского излучения (приставка INCA Penta FETx3, OXFORD Instruments, Великобритания).

Режим работы микроскопа: ускоряющее напряжение ( $U$ ) – 10, 20 кВ, сила тока ( $I$ ) –  $(0,3 \dots 3,0) \times 10^{-10}$  А, увеличение –  $\times 50 \dots \times 20\,000$ , контраст во вторичных и отраженных (обратно рассеянных) электронах. Образцы наносились на специальную подложку из двустороннего углеродного скотча. Остатки образцов, не приклеившихся к подложке, удаляли при помощи струи воздуха. Затем образцы помещали в колонну микроскопа для проведения исследований. В случае непроводящих образцов на поверхность порошка наносили токопроводящий слой алюминия методом напыления в вакуумной установке ВУП-5.

Элементный состав выбранных микроучастков исследуемого объекта, процентное соотношение выявленных элементов и их топографию распределения на объекте при проведении микроскопических исследований определяли с использованием энергодисперсионного рентгеновского спектрометра INCA Energy-350.

*Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (FTIR)*

ИК-Фурье-спектры образцов гидрогелей и аэрогелей, содержащих около 2% материала по массе, были получены на спектрометре Bruker Alpha, оснащенном детектором на основе дейтерированного триглицинсульфата в матрице KBr. Измерения проводились в диапазоне от 400 до 4 000  $\text{см}^{-1}$  с разрешением по волновому числу 4  $\text{см}^{-1}$ , а данные представлены как средние значения 16 сканирований для каждого образца.

*Измерение удельной поверхности аэрогелей по индикатору метиленовому голубому (МГ)*

Измерение удельной поверхности аэрогеля проводили по методу [10]. Навеску 1 мг аэрогеля помещали в стакан емкостью 150  $\text{см}^3$  и добавляли 25  $\text{см}^3$  дистиллированной воды. Полученную суспензию перемешивали на магнитной мешалке и добавляли 1  $\text{см}^3$  5Н раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Суспензию титровали раствором МГ со скоростью 0,1  $\text{см}^3/\text{мин}$ . После добавления каждой порции титранта пипеткой наносили каплю суспензии на фильтр «синяя лента». Титрование продолжали до появления голубого ареола вокруг темного пятна капли суспензии графита. Удельную поверхность  $S_{\text{уд}}$  (в  $\text{м}^2/\text{г}$ ) вычисляют по формуле

$$S_{\text{уд}} = \frac{V \cdot C \cdot N \cdot A_m}{m \cdot M},$$

где  $V$  – объем раствора метиленового голубого, израсходованный на титрование,  $\text{см}^3$ ;  $C$  – концентрация метиленового голубого, израсходованного на титрование,  $\text{г/см}^3$ ;  $N$  – постоянная Авогадро,  $N = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ ;  $A_m$  – площадь, занимаемая одной молекулой адсорбированного метиленового голубого в плотно упакованной пленке на поверхности графита, равная  $106 \times 10^{-20} \text{ м}^2$ ;  $m$  – масса навески порошка в ОГ, г;  $M$  – молекулярная масса метиленового голубого, равная 373,9 г/моль.

## Результаты

### Характеристика ОГ

Фазовый состав образцов исследован методом РФА. На рис. 1 представлены рентгенограммы исходного графита и ОГ. Для чистого графита наблюдается пик базального отражения (002) при  $2\Theta = 26,6^\circ$ , что соответствует межплоскостному расстоянию 0,34 нм. После окисления исходного графита пик отражения 002 сместился в сторону меньшего угла  $2\Theta = 11,41^\circ$ , что соответствует слоистой структуре окисленного графита с расстоянием между слоями, равным примерно 0,8 нм, и с количеством слоев в упаковке ~ 16–17. Однако на рентгенограмме ОГ дополнительно наблюдаются малоинтенсивные рефлексы  $2\Theta = 22,78^\circ$  и  $2\Theta = 26,36^\circ$ , относящиеся к фазам неокисленного графита и графита соответственно, но утратившие свою слоистую структуру.

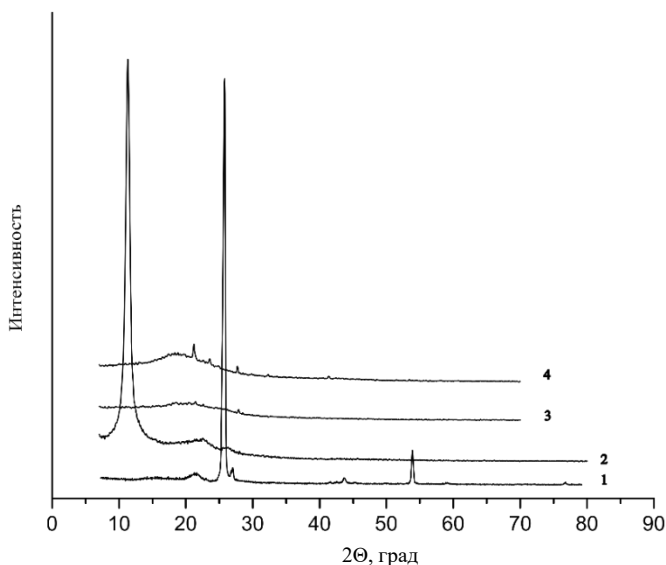


Рис. 1. Рентгенограммы исходного графита (1), оксида графита (2), восстановленного оксида графита аскорбиновой кислотой (3) и этилендиамином (4)

Спектры комбинационного рассеяния света приготовленного образца ОГ показали типичные пики  $D$  и  $G$  вблизи  $1355$  и  $1587$ – $1600 \text{ см}^{-1}$  соответ-

ственно [9]. Согласно данным Рамановской спектроскопии, приведенным в табл. 1, большое соотношение интенсивностей  $I_D/I_G$  дает основание утверждать, что появление кислородсодержащих функциональных групп нарушило первоначальную структуру графита и размеры кристаллических зерен графита с  $sp^2$ -доменами значительно сократились по сравнению с исходным графитом. Так, размеры кристаллитов в окисленном графите составили примерно 31 нм, в то время как в исходном графите размеры кристаллитов равны примерно 641 нм.

Таблица 1

Данные Рамановской спектроскопии

Образцы	Частота, $\text{см}^{-1}$		Интенсивность ( $I$ ), отн. ед.		$I_D/I_G$	$L_a$ , нм
	Полоса $D$	Полоса $G$	Полоса $D$	Полоса $G$		
Графит	1 333	1 581	38,96	705,1	0,06	641,4
ОГ	1 355	1 589	150	121	1,24	31,4

Результаты исследования поверхности образцов ОГ методами электронной микроскопии (рис. 2, б) показали, что поверхность ОГ однородна, слегка деформирована, пор не наблюдается, однако размытые дифракционные рефлексы могут говорить о разноразмерности листов графена в пространстве. Элементный анализ образцов ОГ, проведенный методом СЭМ-ЭДС (табл. 2), подтверждает окисление графита, при этом соотношение процентного содержания  $C/O = 1,6$ .

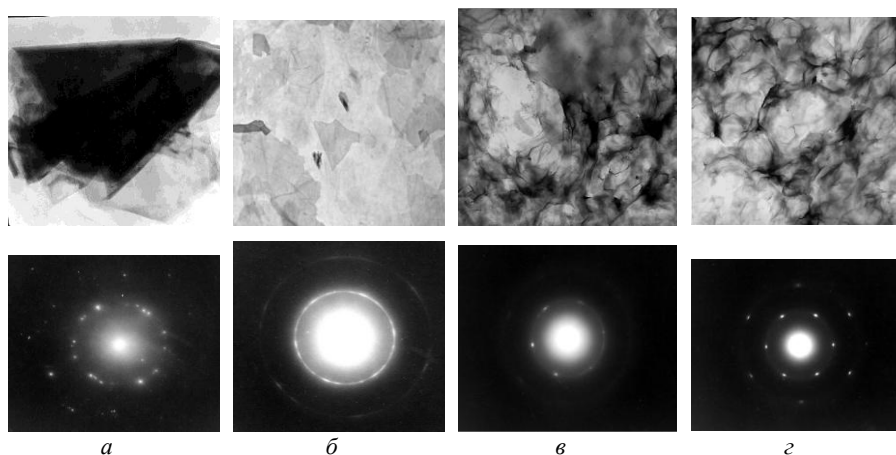


Рис. 2. Данные просвечивающей электронной микроскопии и электронная дифракция для графита (а), оксида графита (б), гидрогелей, полученных при восстановлении оксида графита этилендиамином (в), гидрогелей, полученных при восстановлении оксида графита аскорбиновой кислотой (г)

FTIR-анализ показал (рис. 3, а), что в синтезированных образцах ОГ отсутствует значимое количество эпокси-групп, так как в интервалах частот  $870\text{--}930\text{ см}^{-1}$  и  $1\,240\text{--}1\,260\text{ см}^{-1}$  отсутствуют полосы поглощения, характерные для них [11].



Таблица 2

## Элементный состав оксида графита и его восстановленных форм

Элементы	Содержание элементов, %		
	ОГ	вОГ-АК	вОГ-ЭДА
S K $\alpha$	$1,6 \pm 0,0$	$0,12 \pm 0,03$	$0,32 \pm 0,05$
O K $\alpha$	$38,3 \pm 0,2$	$33,26 \pm 1,91$	$20,99 \pm 1,84$
N K $\alpha$	—	—	$15,73 \pm 1,19$
C K $\alpha$	$59,8 \pm 0,2$	$66,62 \pm 1,88$	$62,96 \pm 1,22$
Cl K $\alpha$	$0,3 \pm 0,0$	—	—

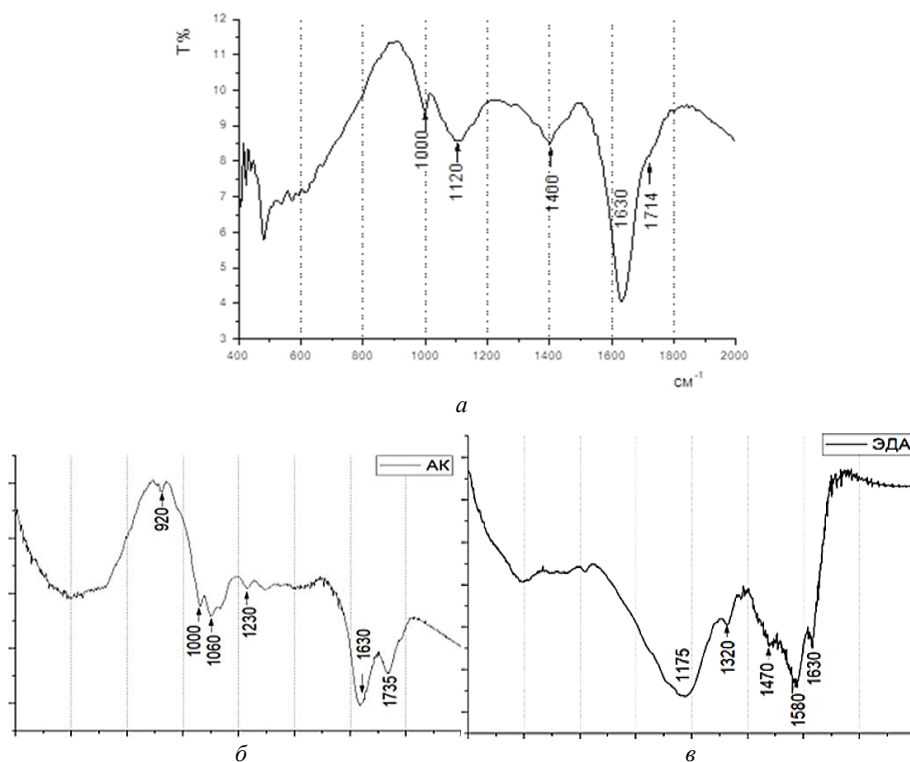


Рис. 3. ИК-спектры оксида графита (а) и его восстановленных форм (б, в)

На полученном спектре идентифицируется поглощение при 1 000, 1 120 и 1 630  $\text{см}^{-1}$ , что соответствует колебаниям С–О-связи в алкокси-группах и гидроксильных группах, связанных с углеродом. Плечо в диапазоне 1 710  $\text{см}^{-1}$  и поглощение при 1 400  $\text{см}^{-1}$  отвечают колебаниям С=О-связи в карбонильных группах.

**Получение гидрогелей и аэрогелей из ОГ и их характеристика**

Формирование 3D графеновых материалов осуществляли в процессе химического восстановления ОГ. В качестве восстановителей использовались

ЭДА и АК. Использование ЭДА в качестве восстановителя дает возможность получить образцы ВОГ, функционализированные аминогруппами. Однако отсутствие значимого количества эпокси групп на поверхностях ОГ ставит под сомнение предложенный К. Vrettos [12] механизм взаимодействия аминов с эпокси группами в ОГ.

Во время восстановления наноллисты ОГ агломерировались, образуя монокристаллические гидрогели. Максимальную усадку имел гидрогель, полученный в среде этилендиамина (50% в линейном размере), в то время как гидрогели, полученные в результате восстановления АК, показали хорошую стабильность к расслоению. Гидрогели тщательно промывали водой для удаления непрореагировавших восстановителей, а затем высушивали до состояния аэрогелей с помощью сублимационной сушки.

Согласно данным рентгенограмм, приведенных на рис. 1, восстановление ОГ прошло в присутствии как ЭДА, так и АК. Однако углеродные кольцевые структуры не смогли восстановить свой первоначальный вид и даже еще больше исказились, о чем свидетельствует сильно уширенный пик отражения 002 при  $2\theta = 18-25^\circ$ , а смещение пика отражения 002 в сторону больших углов говорит и об уменьшении межплоскостного расстояния между листами графена и его аморфной структуре. Согласно данным СЭМ-ЭДС (табл. 2), в образцах ВОГ определяется значительное количество кислорода, что еще раз подтверждает отсутствие полного восстановления ОГ. Сера в образцах ОГ и его восстановленных формах указывает на наличие остаточных сульфогрупп на поверхности листов графена после окисления графита серной кислотой. Интересно отметить, что в процессе восстановления ОГ АК содержание серы значительно уменьшилось. Азот, как следовало ожидать, определяется только в образцах ОГ, восстановленного ЭДА. Полного восстановления не наблюдалось ни в одном из восстановителей. О неполноте восстановления свидетельствуют характеристические полосы колебания C–O в алкокси группах ( $1\,000-1\,120\text{ см}^{-1}$ ) на ИК-спектрах ВОГ (рис. 3, б, в). После восстановления полосы, соответствующие кислородным группам при  $1\,120$ ,  $1\,400\text{ см}^{-1}$ , в ИК-спектрах восстановленного ОГ значительно уменьшились, особенно в образцах ВОГ-АК.

На изображениях ПЭМ поверхности образцов ВОГ (рис. 2, в, г) наблюдаются морщинистые графеновые листы. Такую морфологию ВОГ можно объяснить связью между межслойными графеновыми листами с помощью различных функциональных групп, а также наличием напряжений и дефектов, возникающих во время формирования гидрогеля. Электронная дифракция для ВОГ-АК демонстрирует идеальную гексагональную решетку графита в рассматриваемой области. Однако несмотря на то, что картины электронной дифракции для всех ВОГ представлены одним набором дифракционных максимумов, что подтверждает монослойную природу пластинок графена в них, для ВОГ-ЭДА резкие дифракционные рефлексы стали размытыми. Это указывает на вариации наклона слоя графена в этих образцах восстановленного ОГ в различных областях в пределах апертуры электронного пучка.

Сублимационная сушка полученных гидрогелей позволила получить из них аэрогели, в которых 3D расположение листов графена стало фиксированным. И действительно, согласно результатам СЭМ образцы аэрогелей ОГ, полученных при восстановлении АК (рис. 4, а), максимально сохранили свою слоистую структуру. Так, расстояние между слоями графита в ВОГ-АК колебалось от 2 до 100 мкм, а для ВОГ-ЭДА характерна выраженная 3D структура листов графитов. На рис. 4, б видно, что на поверхности ВОГ-ЭДА визуализируются складки и поры размерами от 1,5 до 20,0 мкм. Полученная морфология может обуславливать высокую пористость образцов ВОГ-ЭДА.

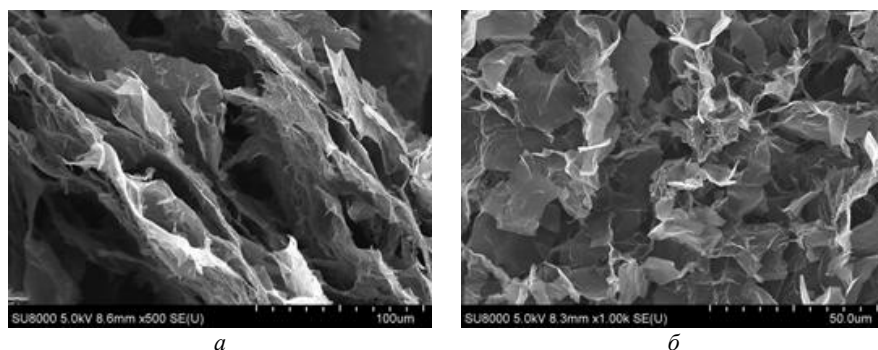


Рис. 4. Снимки сканирующей электронной микроскопии поверхности аэрогелей, восстановленных из оксида графита аскорбиновой кислотой (а) и этилендиамином (б)

Однако процесс восстановления ОГ ЭДА, согласно [12, 13], протекает с одновременной функционализацией его молекулами восстановителя. Действительно, после восстановления / функционализации ОГ ЭДА на ИК-спектре появились полосы при  $1580\text{ см}^{-1}$ , соответствующие деформационным колебаниям N–H-связи, валентным колебаниям C–N-связи, и широкая полоса в интервале  $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ , соответствующая растяжению C–N-связи. Отсутствие сигнала в интервале частот  $1650\text{--}1770\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания C=O-связи альдегидных групп) и наличие сигнала при  $1630\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания C=N групп) дают основание предполагать взаимодействие именно карбонильных групп ОГ с аминами (рис. 5).

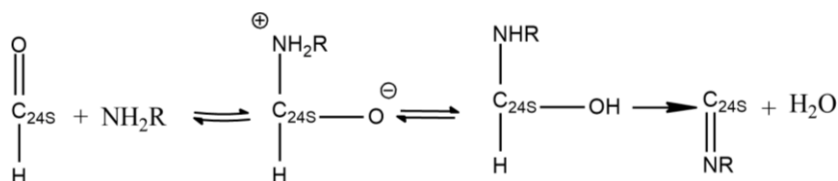


Рис. 5. Схема взаимодействия карбонильной группы оксида графита с аминами

Таким образом, полученные образцы ВОГ имеют различную морфологию. Для образцов ВОГ-ЭДА, исходя из данных ИК-спектроскопии, можно предположить не только восстановление ОГ, но и его функционализацию аминогруппами. Кроме того, образцы ВОГ-ЭДА, согласно данным СЭМ, могут

обладать хорошей пористостью. Это предположение было проверено измерением удельной поверхности ВОГ по адсорбции МГ. Результаты измерения удельной поверхности ВОГ приведены в табл. 3.

Таблица 3

**Величина удельной поверхности ( $S_{уд}$ ) порошков аэрогелей, измеренная по индикатору метиленовому голубому**

Образцы	ВОГ-ЭДА	ВОГ-АК
$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	512,25 ± 35,85	461,03 ± 18,44

Действительно, образцы ВОГ-ЭДА имеют большую удельную поверхность, чем ВОГ-АК. Однако полученные значения  $S_{уд}$  образцов ВОГ все-таки оказались меньше, чем приведенные в работах [14–16] для образцов оксида графена и ВОГ. Объяснить полученные различия можно разницей в условиях проведения измерений. Так, в выбранной нами методике определение  $S_{уд}$  проводилось в кислой среде, в то время как в работе [17] более высокие значения удельной поверхности 1 500 м<sup>2</sup>/г были получены при pH выше 7.

### Заключение

Проведено восстановление ОГ при воздействии ультразвука в водной среде АК и ЭДА. В результате восстановления были получены аэрогели, которые имеют различную морфологию. Оказалось, что образцы ВОГ обладают различными сорбционными свойствами. Так, величина удельной поверхности по МГ для ВОГ-ЭДА составила 512,25 ± 35,85 м<sup>2</sup>/г, в то время как для ВОГ-АК 461,03 ± 18,44 м<sup>2</sup>/г. Однако полученные результаты практически вполнину меньше приведенных в литературе. Данное различие может быть объяснено разницей в условиях определения удельной поверхности. Кроме того, в процессе восстановления ОГ ЭДА происходит функционализация его аминами, что дает возможность использовать его как платформу для создания новых функциональных материалов.

### Список источников

1. Wan W., Zhang R., Li W., Liu H., Lin Y., Li L., Zhou Y. Graphene-carbon nanotube aerogel as an ultra-light, compressible and recyclable highly efficient absorbent for oil and dyes // *Environmental Science: Nano*. 2016. Vol. 3 (1). P. 107–113.
2. Yan Y., Shin W.I., Chen H., Lee S.-M., Manickam S., Hanson S., Zhao H., Lester E., Wu T., Pang C.H. A recent trend: application of graphene in catalysis // *Carbon Letters*. 2021. Vol. 31. P. 177–199.
3. Chataoui H., Mekkaoui A.A., Elmouli H., Bahsis L., Anane H., El Houssame S. A DFT investigation of the catalytic oxidation of benzyl alcohol using graphene oxide // *Journal of Molecular Modeling*. 2023. Vol. 29 (9). Art. 288.
4. Jahan N., Roy H., Reaz A.H., Arshi S., Rahman E., Firoz S.H., Islam M.S. A comparative study on sorption behavior of graphene oxide and reduced graphene oxide towards methylene blue // *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*. 2022. Vol. 6 (5). Art. 100239.
5. Riaz M.A., Hadi P., Abidi I.H., Tyagi A., Oua X., Luo Z. Recyclable 3D graphene aerogel with bimodal pore structure for ultrafast and selective oil sorption from water // *RSC Advances*. 2017. Vol. 7 (47). P. 29722–29731.

6. Liu X., Ma R., Wang X., Ma Y., Yang Y., Zhuang L., Zhang S., Jehan R., Chen J., Wang X. Graphene oxide-based materials for efficient removal of heavy metal ions from aqueous solution: A review // *Environmental Pollution*. 2019. Vol. 252. P. 62–73.
7. Majumdar B., Sarma D., Sarma T.K. Carbocatalytic Activity of Graphene Oxide in Organic Synthesis // *Graphene Oxide – Applications and Opportunities*. 2018. Vol. 3. P. 25–37.
8. Алемасова Н.В., Сухова С.Р., Кравченко В.В., Зозуля М.А., Прокофьева Л.А., Бурховецкий В.В., Савоськин М.В. Влияние ультразвука на структуру восстановленного тиомочевинного оксида графита // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. 2020. № 12. С. 765–774.
9. Cançado L.G., Takai K., Enoki T., Endo M., Kim Y.A., Mizusaki H., Jorio A., Coelho L.N., Magalhães-Paniago R., Pimenta M.A. General equation for the determination of the crystallite size  $L_a$  of nanographite by Raman spectroscopy // *Applied Physics Letters*. 2006. Vol. 88 (16). Art. 163106.
10. Алдашева Н.Т. Определение адсорбционной активности удельной поверхности искусственного графита по индикатору метиленовому голубому // *Бюллетень науки и практики*. 2020. № 6 (4). С. 252–256.
11. Brusko V., Khannanov A., Rakhmatullin A., Dimiev A.M. Unraveling the infrared spectrum of graphene oxide // *Carbon*. 2024. Vol. 229. Art. 119507.
12. Vrettos K., Karouta N., Loginos P., Donthula S., Gournis D., Georgakilas V. The Role of Diamines in the Formation of Graphene Aerogels // *Frontiers in Materials*. 2018. Vol. 5. Art. 20.
13. Gonçalves M.G., Costa V.O., Martinez A.H.G., Régnier B.M., Gomes G.C.B., Zarbin A.J.G., Orth E.S. Functionalization of graphene oxide via epoxide groups: a comprehensive review of synthetic routes and challenges // *Frontiers in Carbon*. 2024. Vol. 3. Art. 1393077.
14. Gudkov M.V., Melnikov V.P. Graphene Oxide/Reduced Graphene Oxide Aerogels // *Graphene Oxide – Applications and Opportunities*. 2018. Vol. 4. P. 39–55.
15. Zhang S., Wang H., Liu J., Bao C. Measuring the specific surface area of monolayer graphene oxide in water // *Materials Letters*. 2019. Vol. 261. Art. 127098.
16. Chia C.H., Razali N.F., Sajab M.S., Zakaria S., Ming H.N., Lim Hn. Methylene blue adsorption on graphene oxide // *Sains Malaysiana*. 2013. Vol. 42 (6). P. 819–826.
17. Ortiz-Anaya I., Nishina Y. Refined Surface Area Determination of Graphene Oxide Using Methylene Blue as a Probe Molecule: A Comparative Approach // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 2024. Vol. 97 (11). URL: <https://academic.oup.com/bcsj/article/97/11/uoa118/7889413?login=false>

## References

1. Wan W., Zhang R., Li W., Liu H., Lin Y., Li L., Zhou Y. Graphene-carbon nanotube aerogel as an ultra-light, compressible and recyclable highly efficient absorbent for oil and dyes. *Environmental Science: Nano*. 2016, 3(1), 107–113.
2. Yan Y., Shin W.I., Chen H., Lee S.-M., Manickam S., Hanson S., Zhao H., Lester E., Wu T., Pang C.H. A recent trend: application of graphene in catalysis. *Carbon Letters*. 2021, 31, 177–199.
3. Chataoui H., Mekkaoui A.A., Elmouli H., Bahsis L., Anane H., El Houssame S. A DFT investigation of the catalytic oxidation of benzyl alcohol using graphene oxide. *Journal of Molecular Modeling*. 2023, 29(9), 288.
4. Jahan N., Roy H., Reaz A.H., Arshi S., Rahman E., Firoz S.H., Islam M.S. A comparative study on sorption behavior of graphene oxide and reduced graphene oxide towards methylene blue. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*. 2022, 6(5), 100239.
5. Riaz M.A., Hadi P., Abidi I.H., Tyagi A., Oua X., Luo Z. Recyclable 3D graphene aerogel with bimodal pore structure for ultrafast and selective oil sorption from water. *RSC Advances*. 2017, 7(47), 29722–29731.

6. Liu X., Ma R., Wang X., Ma Y., Yang Y., Zhuang L., Zhang S., Jehan R., Chen J., Wang X. Graphene oxide-based materials for efficient removal of heavy metal ions from aqueous solution: A review. *Environmental Pollution*. 2019, 252, 62–73.
7. Majumdar B., Sarma D., Sarma T.K. Carbocatalytic Activity of Graphene Oxide in Organic Synthesis. *Graphene Oxide - Applications and Opportunities*. 2018, 3, 25–37.
8. Alemasova N.V.; Suxova S.R.; Kravchenko V.V.; Zozulya M.A.; Prokof'eva L.A.; Burxovetskij V.V.; Savos'kin M.V. Vliyanie ul'trazvuka na strukturu vosstanovlennogo tio-mochevinoj oksida grafita [Sonication impact on the structure of graphite oxide reduced by thiourea]. *Fiziko-khimicheskie aspekty` izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov*. 2020, 12, P. 765–774.
9. Cañado L.G., Takai K., Enoki T., Endo M., Kim Y.A., Mizusaki H., Jorio A., Coelho L.N., Magalhães-Paniago R., Pimenta M.A. General equation for the determination of the crystallite size  $L_a$  of nanographite by Raman spectroscopy. *Applied Physics Letters*. 2006, 88(16), 163106.
10. Aldasheva N.T. Opredelenie adsorbcionnoj aktivnosti udel'noj poverxnosti iskusstvennogo grafita po indikatoru metilenovomu golubomu [Determination of the adsorption activity of the specific surface of artificial graphite by the indicator of methylene blue]. *Byulleten` nauki i praktiki*. 2020, 6(4), P. 252–256.
11. Brusko V., Khannanov A., Rakhmatullin A., Dimiev A.M. Unraveling the infrared spectrum of graphene oxide. *Carbon*. 2024, 229, 119507.
12. Vrettos K., Karouta N., Loginos P., Donthula S., Gournis D., Georgakilas V. The Role of Diamines in the Formation of Graphene Aerogels. *Frontiers in Materials*. 2018, 5, 20.
13. Gonçalves M.G., Costa V.O., Martinez A.H.G., Régner B.M., Gomes G.C.B., Zarbin A.J.G., Orth E.S. Functionalization of graphene oxide via epoxide groups: a comprehensive review of synthetic routes and challenges. *Frontiers in Carbon*. 2024, 3, 1393077.
14. Gudkov M.V., Melnikov V.P. Graphene Oxide/Reduced Graphene Oxide Aerogels. *Graphene Oxide - Applications and Opportunities*. 2018, 4, 39–55.
15. Zhang S., Wang H., Liu J., Bao C. Measuring the specific surface area of monolayer graphene oxide in water. *Materials Letters*. 2019, 261, 127098.
16. Chia C.H., Razali N.F., Sajab M.S., Zakaria S., Ming H.N., Lim Hn. Methylene blue adsorption on graphene oxide. *Sains Malaysiana*, 2013, 42(6), 819–826.
17. Ortiz-Anaya I., Nishina Y. Refined Surface Area Determination of Graphene Oxide Using Methylene Blue as a Probe Molecule: A Comparative Approach. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 2024, 97(11). URL: <https://academic.oup.com/bcsj/article/97/11/uoae118/7889413?login=false>

**Information about the authors:**

**Гнатовская Виктория Валерьевна** – младший научный сотрудник лаборатории нанесенных функциональных материалов Института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко (Донецк, Россия). E-mail: [viktoriasuhareva777@gmail.com](mailto:viktoriasuhareva777@gmail.com)

**Куриленко Дарья Тарасовна** – младший научный сотрудник лаборатории нанесенных функциональных материалов Института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко (Донецк, Россия). E-mail: [kurilencnodash@yandex.ru](mailto:kurilencnodash@yandex.ru)

**Осколкова Оксана Николаевна** – младший научный сотрудник лаборатории нанесенных функциональных материалов Института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко (Донецк, Россия). E-mail: [gares@list.ru](mailto:gares@list.ru)

**Выликов Елена Андреевна** – техник лаборатории нанесенных функциональных материалов Института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко (Донецк, Россия). E-mail: [alena.viliwok@yandex.ru](mailto:alena.viliwok@yandex.ru)

**Хомутова Екатерина Валерьевна** – кандидат биологических наук, старший научный сотрудник лаборатории нанесенных функциональных материалов Института физико-

органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко (Донецк, Россия). E-mail: ek.khomutova75@yandex.ru

**Ларин Александр Александрович** – кандидат химических наук, заведующий лабораторией нанесенных функциональных материалов Института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко (Донецк, Россия); старший научный сотрудник лаборатории азотсодержащих соединений Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (Москва, Россия). E-mail: al\_larin@ioc.ac.ru

**Волкова Галина Кузьминична** – научный сотрудник отдела физики высоких давлений и перспективных технологий Донецкого физико-технического института им. А.А. Галкина (Донецк, Россия); инженер отдела супрамолекулярной химии Института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко (Донецк, Россия). E-mail: volkova9586@mail.ru

**Глазунова Валентина Александровна** – научный сотрудник отдела физики высоких давлений и перспективных технологий Федерального государственного бюджетного научного учреждения Донецкого физико-технического института им. А.А. Галкина (Донецк, Россия); инженер отдела супрамолекулярной химии Института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко (Донецк, Россия). E-mail: glasunova-2007@rambler.ru

**Дарья Евгеньевна Наймушина** – инженер-исследователь лаборатории новых функциональных материалов Федерального государственного бюджетного научного учреждения Донецкого физико-технического института им. А.А. Галкина (Донецк, Россия). E-mail: musia.2014@yandex.ru

*Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.*

*The authors declare no conflicts of interests.*

**Сведения об авторах:**

**Gnatovskaya Viktoriya V.** – Junior Scientist at the Laboratory of Applied Functional Materials, L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry (Donetsk, Russian Federation). E-mail: viktoriasuhareva777@gmail.com

**Kurilenko Darya T.** – Junior Scientist at the Laboratory of Applied Functional Materials, L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry (Donetsk, Russian Federation). E-mail: kurilenckodash@yandex.ru

**Oskolkova Oksana N.** – Junior Scientist at the Laboratory of Applied Functional Materials, L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry (Donetsk, Russian Federation). E-mail: gares@list.ru

**Vylivok Elena A.** – Technical at the Laboratory of Applied Functional Materials, L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry (Donetsk, Russian Federation). E-mail: alena.viliwok@yandex.ru

**Khomutova Ekaterina V.** – Candidate of Biology Sciences, Senior Researcher at the Laboratory of Applied Functional Materials, L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry (Donetsk, Russian Federation). E-mail: ek.khomutova75@yandex.ru

**Larin Alexander A.** – Candidate of Chemical Sciences, Head at the Laboratory of Applied Functional Materials, L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry (Donetsk, Russian Federation); Senior Researcher at the Laboratory of Nitrogen-containing Compounds, Institute of Organic Chemistry named after N.D. Zelinsky of the Russian Academy of Sciences (Moscow, Russian Federation). E-mail: al\_larin@ioc.ac.ru

**Volkova Galina K.** – Researcher, Department of Physics and Engineering of High Pressure and Advanced Technologies, Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering (Donetsk, Russian Federation); Engineer, Department of Supramolecular Chemistry, L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry (Donetsk, Russian Federation). E-mail: volkova9586@mail.ru

**Glazunova Valentina A.** – Researcher, Department of Physics and Engineering of High Pressure and Advanced Technologies, Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering (Donetsk, Russian Federation); Engineer, Department of Supramolecular Chemistry, L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry (Donetsk, Russian Federation). E-mail: glazunova-2007@rambler.ru

**Naimushina Darya E.** – Research engineer at the Laboratory of New Functional Materials, Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering (Donetsk, Russian Federation). E-mail: musia.2014@yandex.ru

**Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.**

*The article was submitted 23.01.2025; accepted for publication 29.09.2025  
Статья поступила в редакцию 23.01.2025; принята к публикации 29.09.2025*