

06

Сорбционные свойства магниточувствительного композита на основе малослойного графена в отношении метиленового синего

© А.А. Возняковский,¹ Е.А. Богачева,¹ Н.Д. Подложнюк,¹ А.П. Возняковский,² С.В. Кидалов¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. акад. С.В. Лебедева,
198035 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: alexey_inform@mail.ru

Поступило в Редакцию 3 октября 2024 г.

В окончательной редакции 3 октября 2024 г.

Принято к публикации 3 октября 2024 г.

Экспериментально апробирован способ модификации частиц полученного в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза малослойного графена магнитными частицами путем синтеза магнетита методом химической конденсации, а также исследована его эффективность в качестве сорбента для очистки воды на примере метиленового синего. Установлено, что полученный магнитный композит хоть и уступает по сорбционной эффективности исходным частицам малослойного графена, но обладает высокой чувствительностью к воздействию внешнего магнитного поля, что позволяет легко удалять его из воды вместе с сорбированным загрязнителем.

Ключевые слова: малослойный графен, магнетит, очистка, сорбирование.

DOI: 10.61011/JTF.2025.02.59717.281-24

Введение

Как известно, производные графена проявляют отличные адсорбционные свойства в отношении органических красителей, таких, как метиленовый синий [1], родамин (Ж) [2], выбрасываемых косметическими предприятиями и текстильными фабриками в сточные воды, различных токсинов [3] и вирусных инфекций [4]. Причиной популярности графеновых наноструктур в качестве сорбентов являются их свойства: высокая удельная поверхность (до $2600 \text{ m}^2/\text{g}$) [5], а также высокое содержание кислородсодержащих функциональных групп на поверхности (до 30 mass%) [6].

Однако не смотря на высокий потенциал графеновых наноструктур (ГНС), их применение на практике до сих пор не произошло по ряду причин. Из-за несовершенства методик синтеза ГНС, как по подходу снизу-вверх, так и по подходу „сверху-вниз“, на данный момент не удается получать большие объемы высококачественных ГНС с приемлемой себестоимостью [7]. Кроме того, поскольку биобезопасность ГНС до сих пор является дискуссионной, существует проблема полного удаления ГНС из объема воды после очистки от загрязнителей.

В связи с проблемой сепарации частиц графена из раствора адсорбата, многие исследователи задались вопросом разделения частиц адсорбента из раствора загрязнителя с целью улучшения эффективности процесса адсорбции и очистки воды. Одним из способов для решения данной задачи является синтез магнитных частиц (оболочка) с графеновыми структурами (ядро) [8–13].

Ключевая идея данного подхода заключается в повышении эффективности разделения смесей за счет

магнитной сепарации. К композиту на основе магнитных частиц предъявляется ряд требований: частицы должны обладать однородностью, химической стабильностью, устойчивостью в воде, а также сохранять магнитные свойства в той среде, в которой в дальнейшем будет проводиться сорбция. В исследованиях [14] было описано назначение магнитных сорбентов, имеющих общее название „феррокарбон“, для биомедицинских применений. Пористые микрогранулы размером $2\text{--}5 \mu\text{m}$ с включенными в них частицами железа получали на основе углерода. За счет включений такие сорбенты теряли сорбционную емкость примерно на 5–7%, однако обрели способность перемещаться в магнитном поле, что позволило придать данным сорбентам транспортную функцию. Доставка препаратов к пораженному участку может осуществляться с помощью капли магнитной жидкости, например, биологически совместимой магнитной жидкостью на водной основе, имеющей в качестве стабилизатора аскорбиновую кислоту [15].

В настоящей работе представлены результаты по исследованию сорбционных свойств магнитного композита на основе малослойного графена (МГ), полученного в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из целлюлозы [16] в отношении метиленового синего. Данная методика позволяет получать большие объемы МГ, не содержащего дефекты Стоуна–Уэльса [17], в виде порошка. В предыдущих работах было установлено, что МГ, полученный по данной методике, может успешно применяться в качестве сорбента для очистки воды от промышленных красителей [18].

1. Экспериментальная часть

1.1. Исходные материалы

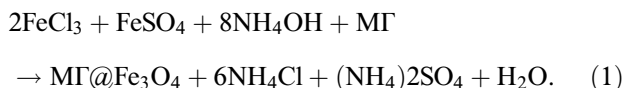
Исходный МГ был получен в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из целлюлозы (чда, Индия) и нитрата аммония (чда, Россия) в соотношении 3:7. Подробно методика синтеза описана в [16].

Для синтеза магнитного композита на основе МГ использовался хлорид железа (III) 6-водный и сульфат железа (II) 7-водный (чда, Россия) и аммиак водный NH_4OH (чда, Россия). Для синтеза также использовалась деионизованная вода ($0.5 \mu\text{S/cm}$).

1.2. Синтез магнитного композита на основе МГ

Получение образца композита проводилось в водной среде с помощью верхнеприводной мешалки ULAB при температуре 70°C . Для этого в 20 ml воды растворяли 2 g хлорида железа (III) 6-водного, затем при интенсивном перемешивании добавили 1 g сульфата железа (II) 7-водного и 1 g МГ.

Образование магнитного композита осуществлялось в среде аммиака (5 ml), где катионы металла (оболочка) электростатически взаимодействуют с МГ (ядро), агломерируя частицы. Для полного проведения синтеза смесь выдерживали в течение 5 min, а затем промывали водой 5 раз и далее отделяли при помощи магнита. Процесс образования магнитных частиц на поверхности МГ протекает в соответствии с реакцией



Теоретический выход продукта равен 2.63 g, а практический составляет 2.00 g, что связано с неполным реагированием исходных компонентов и многократной промывкой полученного продукта. Массовые доли компонентов (МГ и Fe_3O_4) в конечном композите составили 1 к 1.

1.3. Характеризация синтезированного магнитного композита на основе МГ

Морфология поверхности магнитного композита была исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии на приборе Mira-3M (TESCAN). Пробо-подготовка включала нанесение порошка магнитного композита на двухсторонний электропроводящий углеродный скотч Mira-3M (TESCAN, Чехия). ИК спектры магнитного композита были получены с использованием спектрометра Инфралюм ФТ-08 (ООО „Люмэкс-маркетинг“, Россия). Также была измерена удельная площадь поверхности образца с указанием объема пор по методу низкотемпературной сорбции азота методом БЭТ на приборе Сорби-МС (ООО „Мета“, Россия)

1.4. Исследование сорбционных свойств магнитного композита на основе МГ

Исследование адсорбционной активности магнитного композита по отношению к органическому красителю метиленовому синему проводилось в зависимости от четырех условий: массы адсорбента, времени, температуры сорбции и кислотности среды. Так, из исходного раствора с концентрацией красителя 1 g/l были получены растворы используемых концентраций путем разбавления первого. Сорбция проводилась в плоскодонных колбах на 250 ml, объем раствора красителя составлял 100 ml. В раствор известной концентрации добавляли адсорбент и выдерживали в определенных условиях. Магнитный композит из раствора красителя удаляли в конце эксперимента при помощи магнита, осаждая на дно колбы — процесс занимал не более 20 s. Равновесную концентрацию раствора метиленового синего определяли по оптической плотности при максимальной длине волны поглощения 660 nm с помощью спектрофотометра УФ-1800 ECOVIEW (Shanghai Mapada Instruments Co., Ltd., Китай). Удельную сорбционную емкость q_e рассчитывали по формуле (2):

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} V, \quad (2)$$

где C_0 — концентрация раствора метиленового синего до сорбции, [mg/l]; C_e — концентрация раствора метиленового синего после сорбции, [mg/l]; m — масса магнитного композита, [g]; V — объем раствора, [l].

Влияние времени сорбции на удельную сорбционную емкость q_e изучали с использованием раствора метиленового синего с концентрацией 100 mg/l, объемом 100 ml и массой навески сорбента, равной 50 mg. Растворы выдерживали на автовстряхивателе S-3.02 20M (ELMI, Латвия) во временном диапазоне от 10 до 180 min.

Для исследования влияния температуры сорбции были приготовлены растворы в концентрационном диапазоне от 10 до 200 mg/l, объемом 100 ml и массой навески сорбента, равной 50 mg при 20 и 60°C . Смеси выдерживались в водном термостате в течение 3 h.

Влияние кислотности среды на сорбционную емкость q_e исследовали с использованием раствора метиленового синего с концентрацией 100 mg/l, объемом 100 ml и массой навески сорбента, равной 50 mg. Кислотность среды регулировалась добавлением по каплям растворов NaOH и HCl с концентрацией 0.1 M.

Данные сорбции также анализируются с помощью изотермического моделирования. Взаимосвязь между концентрацией красителя, адсорбированного поверхностью адсорбента, и концентрацией красителя в жидкой фазе при равновесии оценивается по линеаризованным формам изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха [19].

Уравнение Ленгмюра применяется для оценки максимальной адсорбционной емкости:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{\max}} + \frac{C_e}{q_{\max}}, \quad (3)$$



Рис. 1. Изображение магнитного композита на основе МГ под воздействием магнитного поля.

где q_e — равновесная адсорбционная емкость, [mg/l]; C_e — равновесная концентрация красителя (метиленовый синий) в растворе, [mg/l]; q_{\max} — максимальная адсорбционная емкость адсорбента, [mg/l]; K_L — константа изотермы Ленгмюра, связанная со свободной энергией адсорбции.

Изотерма Фрейндлиха основана на возможности полимолекулярной адсорбции органических молекул на гетерогенных твердых поверхностях. Линейная форма уравнения адсорбции равновесия Фрейндлиха имеет следующий вид:

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F, \quad (4)$$

где q_e — количество органических молекул, адсорбированных в равновесии, [mg/l]; $1/n$ — константа, связанная с интенсивностью адсорбции; C_e — равновесная концентрация органических молекул, [mg/l]; K_F — константа

Характеристики поверхности образцов МГ

Образец	Удельная поверхность, m^2/g	Объем пор, cm^3/g
Исходный МГ	661 ± 17	0.397 ± 0.05
Магнитный композит	403 ± 10	0.341 ± 0.05

Фрейндлиха, связанная с максимальной адсорбционной емкостью для адсорбата.

2. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлено изображение магнитного композита на основе МГ под воздействием магнитного поля.

Как видно из рисунка, магнитный композит на основе МГ активно реагирует на внешнее магнитное поле. Следует отметить, что с помощью внешнего магнитного поля удастся извлечь весь объем МГ, при этом в растворе не наблюдалось образование осадка, что свидетельствует о сильном взаимодействии между частицами МГ и магнитных частиц железа.

На рис. 2 представлены электронные изображения исходного МГ и магнитного композита на основе МГ. Частица порошка МГ представляет собой агрегат из нескольких более мелких пластинок МГ. Магнитный композит, в свою очередь, является теми же агрегатами МГ, на поверхности которых находятся кластеры Fe_3O_4 различного размера.

В таблице представлены значения удельной поверхности и объема пор исходного МГ и магнитного композита на основе МГ. Полученные результаты показывают, что удельная поверхность и пористость магнитного композита меньше по сравнению с исходным МГ, что может быть связано с занятием части поверхности и пор магниточувствительными частицами железа.

На рис. 3 показано дифференциальное распределение пор по диаметрам исходного МГ и магнитного композита на основе МГ. Из рисунка видно, что средние размеры пор магнитного композита выше, чем у исходного МГ.

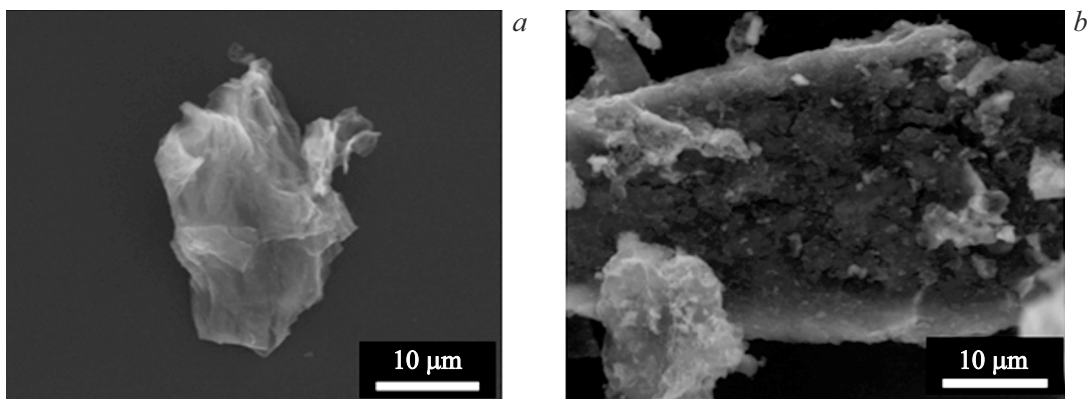


Рис. 2. Электронные изображения исходного МГ (a) и магнитного композита на основе МГ (b).

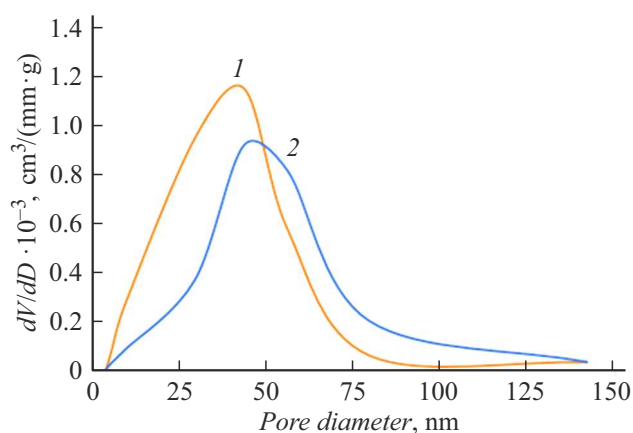


Рис. 3. Дифференциальное распределение пор по диаметрам: 1 — исходный МГ; 2 — магнитный композит.

Можно предположить, что адсорбция ионов железа при синтезе магнитного композита происходит преимущественно в порах диаметром до 25 nm.

На рис. 4 представлены ИК спектры исходного МГ и магнитного композита на основе МГ. Широкая полоса при 630 cm^{-1} может быть отнесена к колебаниям Fe—O в Fe_3O_4 . Появление более высокочастотных полос в спектре магнитного композита по сравнению с эталонным спектром Fe_3O_4 объясняется наличием катион-

ных вакансий в структуре оксида и их упорядочением. Смещение пика $638\text{--}639$ до 616 cm^{-1} может быть вызвано изменением симметрии окружения ионов железа в результате фазовых переходов в кластерах $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Магнитный композит также сохранил пики около 3400 и 1600 cm^{-1} , соответствующие валентным колебаниям гидроксильных групп, связанных с водородом. Также присутствует пик на спектре магнитного композита и МГ при 2225 cm^{-1} , который определяет наличие нитрильной группы —CN, а также появляется пик при 2974 cm^{-1} —C—H.

На рис. 5 представлены зависимости сорбционной емкости исходного МГ и магнитного композита на основе МГ в зависимости от концентрации метиленового синего. Полученные результаты, приведенные на рисунке, показывают, что с повышением концентрации метиленового синего магнитный композит быстрее выходит на насыщение, чем исходный МГ, поскольку часть поверхности занята частицами магнетита, в то время как МГ не теряет сорбционную способность при данных условиях.

На рис. 6 представлены зависимости сорбционной емкости магнитного композита на основе МГ в зависимости от концентрации метиленового синего в растворе при различных температурах. Из рисунка видно, что с увеличением температуры с 20 до 60°C сорбционная емкость магнитного композита увеличивается на 60%,

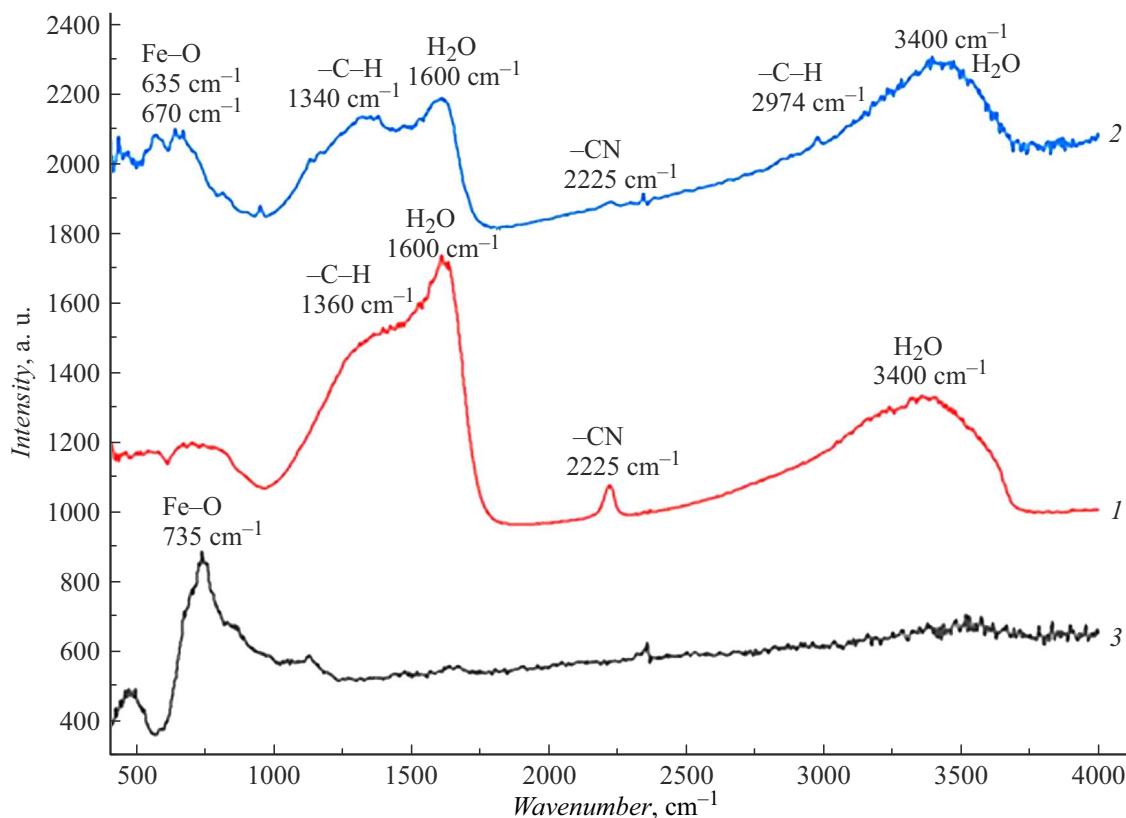


Рис. 4. ИК спектры: 1 — исходного МГ, 2 — магнитного композита, 3 — Fe_3O_4 .

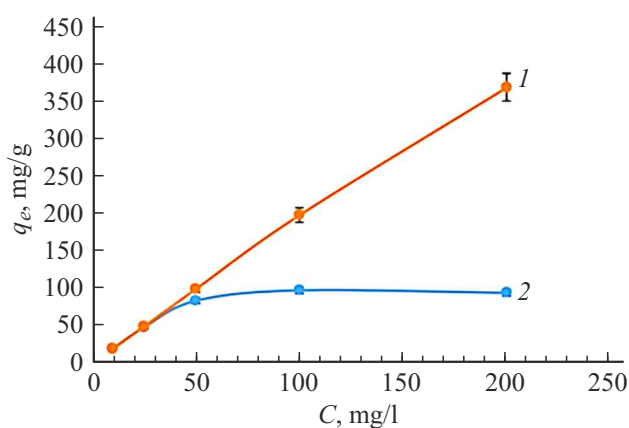


Рис. 5. Зависимость сорбционной емкости от концентрации метиленового синего в растворе: 1 — исходного МГ; 2 — магнитного композита.

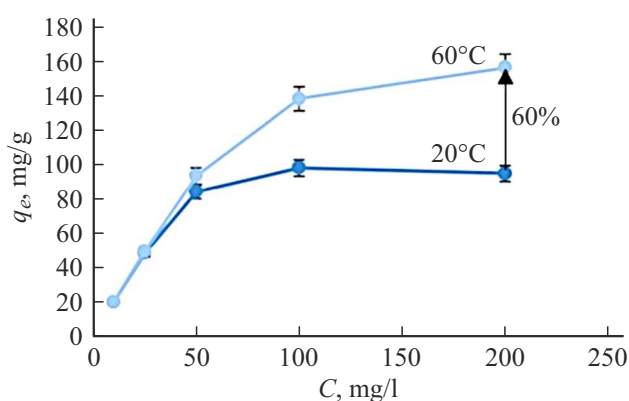


Рис. 6. Зависимость сорбционной емкости магнитного композита на основе МГ от концентрации метиленового синего в растворе при различных температурах.

таким образом, процесс сорбции является эндотермическим.

На рис. 7 представлена адсорбция метиленового синего на магнитном композите в зависимости от pH-раствора.

Как видно из рисунка, кислотность раствора значительно влияет на адсорбцию красителя (метиленового синего). Увеличение pH от 2 до 11 приводит к увеличению сорбционной емкости до двух раз. Такая разница обусловлена наличием кислородсодержащих функциональных групп — карбоксильных и гидроксильных на поверхности МГ (рис. 4). Это делает возможной адсорбцию за счет электростатического взаимодействия, а при повышении pH-раствора происходит дополнительная ионизация этих групп, что дополнительно стимулирует адсорбцию по этому механизму.

На рис. 8 представлены результаты измерения сорбционной емкости магнитного композита на основе МГ в зависимости от времени сорбции. Изучение влияния времени сорбции на сорбционную емкость полученного композита показало, что примерно через 90 min на-

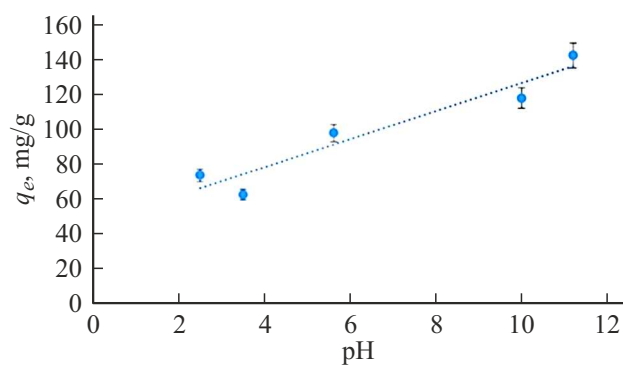


Рис. 7. Влияние pH на сорбционную активность магнитного композита.

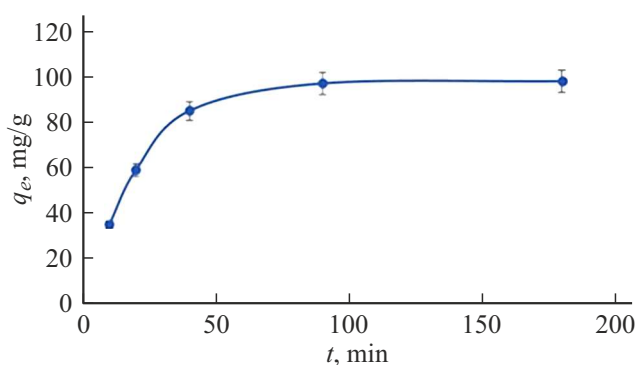


Рис. 8. Влияние времени сорбции на сорбционную емкость магнитного композита.

ступает насыщение с достижением ее максимального значения на уровне порядка 110 mg/g.

На рис. 9 представлены изотермы сорбции Ленгмюра и Фрейндлиха. Можно отметить, что наилучшим образом процесс сорбции описывает изотерма Фрейндлиха (коэффициент корреляции 0.971), что предполагает гетерогенный характер поверхности сорбента.

Заключение

В ходе работы была показана возможность синтеза магнитного композита на основе МГ, синтезированного в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Несмотря на то, что по сорбционной эффективности в отношении метилового синего данный магнитный композит уступает исходному МГ, за счет высокой чувствительности к внешнему магнитному полю данный композит значительно легче удаляется из объема воды (в течение не более 20 s) с помощью магнита без необходимости дополнительной фильтрации. В дальнейших работах планируется оптимизировать соотношение МГ и магнитных частиц железа с целью повышения сорбционных свойств конечного композита, а также исследовать эффективность композита в отношении других загрязнителей.

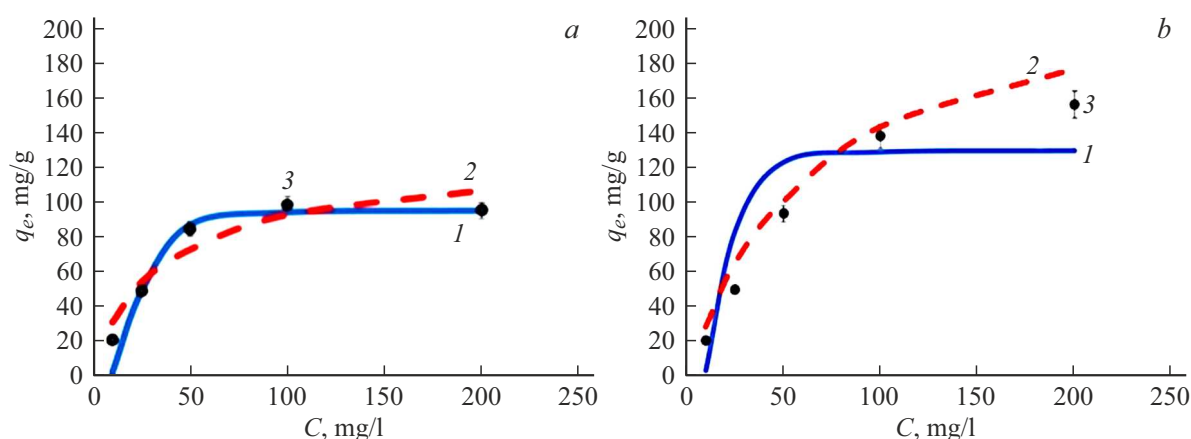


Рис. 9. Изотермы сорбции по Ленгмюру и Фрейндлиху: *a* — 20, *b* — 60°C; 1 — изотерма Ленгмюра, 2 — изотерма Фрейндлиха, 3 — экспериментальные данные.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания ФТИ им. А.Ф. Иоффе (проект FFUG-2024-0019 „Функциональные углеродные наноструктурированные материалы“).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A. Arabpour, S. Dan, H. Hashemipour. *Arabian J. Chem.*, **14** (3), 103003 (2021). DOI: 10.1016/j.arabjc.2021.103003
- [2] K. Zhang, S. Yu, B. Jv, W. Zheng. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18** (41), 28418 (2016). DOI: 10.1039/C6CP03987A
- [3] А.П. Возняковский, А.П. Карманов, Л.С. Кочева, А.Ю. Неверовская, А.А. Возняковский, А.В. Канарский, Э.И. Семнов, С.В. Кидалов. *ЖТФ*, **92** (7), 951 (2022). DOI: 10.21883/JTF.2022.07.52649.31-22 [A.P. Voznyakovskii, A.P. Karmanov, L.S. Kocheva, A.Yu. Neverovskaya, A.A. Vozniakovskii, A.V. Kanarskii, E.I. Semenov, S.V. Kidalov. *Tech. Phys.*, **68** (7), 132 (2023). DOI: 10.1134/S1063784223090165]
- [4] И.А. Елисеев, Е.А. Гушина, С.А. Клотченко, А.А. Лебедев, Н.М. Лебедева, С.П. Лебедев, А.В. Нашекин, В.Н. Петров, М.В. Пузык, А.Д. Роевков, А.Н. Смирнов, Е.М. Танклевская, А.С. Усиков, Е.И. Шабунина, Н.М. Шмидт. *ЖТФ*, **56** (12), 1137 (2022). DOI: 10.21883/FTR.2022.12.54513.4429 [I.A. Eliseev, E.A. Gushchina, S.A. Klotchenko, A.A. Lebedev, N.M. Lebedeva, S.P. Lebedev, A.V. Nashchekin, V.N. Petrov, M.V. Puzyk, A.D. Roenkov, A.N. Smirnov, E.M. Tanklevskaya, A.S. Usikov, E.I. Shabunina, N.M. Schmidt. *Tech. Phys.*, **57** (12), 524 (2022). DOI: 10.1134/S1063782623080031]
- [5] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J.W. Suk, J.R. Potts, R.S. Ruoff. *Adv. Mater.*, **22** (35), 3906 (2010). DOI: 10.1002/adma.201001068
- [6] В.Н. Постнов, О.В. Родинков, Л.Н. Москвин. *Усп. химии*, **85** (2), 115 (2016). DOI: 10.1070/RCR4551 [V.N. Postnov, O.V. Rodinkov, L.N. Moskvina, A.G. Novikov, A.S. Bugaichenko, O.A. Krokhina. *Russ. Chem. Rev.*, **85** (2), 115 (2016). DOI: 10.1070/RCR4551]
- [7] X. Gu, Y. Zhao, K. Sun, C.L. Vieira, Z. Jia, C. Cui, Z. Wang, A. Walsh, S. Huang. *Ultrason. Sonochem.*, **58**, 104630 (2019). DOI: 10.1016/j.ultsonch.2019.104630
- [8] A. Mahrouz, S. Farzaneh. *Microchim. Acta*, **183**, 1749 (2016). DOI: 10.1007/s00604-016-1805-8
- [9] W. Tieshi, L. Zhaohong, L. Mingming, W. Bo, O.J. Qiuyun. *Appl. Phys.*, **8**, 024314 (2013). DOI: 10.1063/1.4774243
- [10] Y. Yunjin, M. Shiding, L. Shizhen, M. Li Ping, S. Hongqi, W. Shaobin. *Chem. Eng. J.*, **184**, 326 (2012). DOI: 10.1016/j.cej.2011.12.017
- [11] K. Rakesh, B. Sayan, S.J. Prabhakar. *Environ. Chem. Eng.*, **9** (5), 16 (2021). DOI: 10.1016/j.jece.2021.106212
- [12] S. Xiaosan, Z. Jie, F. Jishuo, Z. Qianqian, W. Sanfan. *Mater. Res. Express*, **9** (2), 020002 (2022). DOI: 10.1088/2053-1591/ac52c6
- [13] Т.В. Букреева, О.А. Орлова, С.Н. Сульянов, Ю.В. Григорьев, П.В. Дороватовский. *Кристаллография*, **56** (5), 940 (2011). [T.V. Bukreeva, O.A. Orlova, S.N. Sulyanov, Y.V. Grigoriev, P.V. Dorovatovskiy. *Crystall. Rep.*, **56** (5), 880 (2011). DOI: 10.1134/S1063774511050051]
- [14] L.Kh. Komissarova, V.I. Filippov. *J. Magn. Magn. Mater.*, **225**, 197 (2001). DOI: 10.1016/S0304-8853(00)01258-0
- [15] Г.Г. Татишвили, М.Г. Ахалая, З.А. Зурабашвили. *Вестник хирургии*, **4**, 37 (1989).
- [16] A.P. Voznyakovskii, A.A. Vozniakovskii, S.V. Kidalov. *Nanomater.*, **12** (4), 657 (2022). DOI: 10.3390/nano12040657
- [17] A.P. Voznyakovskii, A.Yu. Neverovskaya, A.A. Vozniakovskii, S.V. Kidalov. *Nanomater.*, **12** (5), 883 (2022). DOI: 10.3390/nano12050883
- [18] Н.Д. Подложнюк, А.А. Возняковский, А.П. Возняковский, С.В. Кидалов, Е.А. Богачева. *ЖПХ*, **96** (2), 209 (2023). DOI: 10.31857/S0044461823020093 [N.D. Podlozhnyuk, A.A. Vozniakovskii, A.P. Voznyakovskii, S.V. Kidalov, E.A. Bogacheva. *Russ J. Appl. Chem.*, **96** (2), 198 (2023). DOI: 10.1134/S1070427223020107]
- [19] J. Nusrat, R. Hridoy, H. Akter. *Case Stud. Chem. Environ. Eng.*, **6** (10), 100239 (2022). DOI: 10.1016/j.cscee.2022.100239