

УДК 54-414

МАГНИТНЫЕ АЭРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФИТА – СОРБЕНТЫ КАНЦЕРОГЕННОГО СОЕДИНЕНИЯ $K_2Cr_2O_7$ **© 2024 г. Е. А. Еремина^{1*}, А. А. Добровольский¹, И. А. Лемеш¹,
А. В. Каплин^{1,2}, А. В. Григорьева¹, Е. А. Гудилин¹**¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия²Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: ea_er@mail.ru

Поступила в редакцию 25.10.2023;

после доработки 25.11.2023;

принята в печать 20.12.2023

Изучена зависимость сорбции дихромата калия аэрогелями на основе восстановленного оксида графита и суперпарамагнитных наночастиц оксида железа ($rGO \cdot Fe_3O_4$) от массы сорбента, pH среды и температуры. Показано, что для увеличения сорбции дихромата калия магнитным аэрогелем $rGO \cdot Fe_3O_4$ процесс лучше проводить при комнатной температуре в средах со значениями $pH < 5$. Полученные результаты свидетельствуют о том, что аэрогели состава $rGO \cdot Fe_3O_4$ могут быть использованы в качестве экологически безопасных сорбентов для очистки воды от канцерогенного вещества дихромата калия. Предложенные материалы после окончания процесса сорбции могут быть полностью удалены из реакционной среды при помощи внешнего магнитного поля. Тем самым предотвращается их действие в качестве загрязняющих веществ. Важно отметить, что описанные 3D-структуры на основе оксида графита и наночастиц суперпарамагнитного оксида железа Fe_3O_4 имеют практическое значение для очистки сточных вод предприятий, где применяют окислительный способ освобождения от примесей фенолов, крезолов, цианосодержащих веществ с использованием дихромата калия и серной кислоты.

Ключевые слова: восстановленный оксид графита, магнитные наночастицы, сорбция, дихромат калия.

DOI: 10.31857/S0207401X24120099**1. ВВЕДЕНИЕ**

Ухудшение экологической обстановки окружающей среды стало причиной поиска новых способов очистки воды. Перспективными материалами для решения этой проблемы могут быть материалы на основе оксида графита [1].

Оксид графита (GO) – соединение углерода и кислорода нерегулярного состава, впервые синтезированное более 160 лет назад, получается при воздействии на графит сильных окислителей [2]. При этом частично разрушаются π -связи между отдельными слоями графита, и на поверхности углеродсодержащих слоев образуются различные функциональные кислородные группы ($C=O$, $C-OH$, $C-O-C$, $CO-OH$), что сопровождается уменьшением проводимости и возникновением гидрофильных свойств [3, 4]. В водных дисперсиях слои оксида графита заряжены отрицательно, что

позволяет материалу сорбировать катионы металлов, вступая с ними в электростатическое взаимодействие [5].

Восстановленный оксид графита (rGO) – продукт частичного восстановления GO, при котором происходит значительное восстановление кислородсодержащих групп, что способствует увеличению проводимости и делает материал гидрофобным. Таким образом, контролируя условия синтеза производных графена, можно управлять гидрофобными свойствами конечного углеродсодержащего продукта, что позволит предотвратить сорбцию воды в процессе ее очистки.

При проведении восстановления GO происходит формирование гидро- и аэрогелей, трехмерных (3D) структур на основе rGO . Различие между гидро- и аэрогелями заключается в количестве воды, присутствующей в материале. Однако

чаще всего используют не сами гидро- и аэрогели, а их производные, модифицированные различными металлами или оксидами [6].

Все методы получения 3D структур на основе графена можно разделить на две группы. В первой применяется химическое восстановление GO, во второй — гидротермальный метод. Для химического восстановления могут быть использованы различные восстановители: NaHSO_3 , Na_2S , аскорбиновая кислота (AA), HI и гидрохинон [6]. Наиболее часто для восстановления используют аскорбиновую кислоту, так как это вещество не оказывает неблагоприятного влияния на окружающую среду, и при ее использовании не наблюдается выделение газообразных продуктов, разрушающих структуру гидро- и аэрогелей. Для получения аэрогеля из гидрогеля используют вакуумную сушку [7].

В литературе описаны способы получения композитов на основе графена и наночастиц благородных металлов [8, 9], а также способы создания магнитных композитов. Введение в 3D-структуру оксида графита наночастиц благородных металлов позволяет сочетать процесс сорбции с фототермическим разрушением молекул загрязнителя за счет каталитической активности наночастиц золота.

При использовании сорбентов на основе графеновых 3D-материалов возникает проблема полного удаления загрязненного примесью сорбента, иначе он сам становится загрязнителем с высокой концентрацией опасных веществ. Введение в пористую структуру 3D-материалов на основе оксида графита магнитных наночастиц, например Fe_3O_4 , позволит удалять сорбент из раствора при помощи внешнего магнитного поля. Кроме того, наночастицы оксида железа являются дополнительными активными центрами, которые будут способствовать лучшему захвату загрязняющих веществ из раствора. Композитные материалы на основе Fe_3O_4 и rGO могут быть получены двумя способами. Первым способом независимо получают суспензию rGO и наночастицы Fe_3O_4 , после чего их смешивают и проводят ультразвуковую обработку суспензии, приводящую к получению композита. Второй способ: к суспензии rGO добавляют одну или две соли железа. Образование наночастиц происходит непосредственно в растворе при получении композитов [10, 11].

В литературе описано применение композитов на основе оксида графита и наночастиц Fe_3O_4 для сорбции Родамина Б. Исследуемые материалы состава $\text{GO} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$ показали высокую способность к поглощению Родамина Б, максимальное значение сорбции вещества составило 99.6% от загруженного количества. Также были проведены исследования по изучению сорбции метиленового синего. Степень поглощения красителя возрастала с увеличением массы GO, а также с увеличением pH среды, достигая 99% при $\text{pH} = 9$ [12–17].

Магнитные композиты на основе оксида графита были использованы для удаления из растворов ионов различных металлов, например Cd^{2+} , Cu^{2+} , U^{6+} , Pb^{2+} [18–21], и продемонстрировали наилучшую сорбционную способность среди других материалов, применявшихся для очистки. Представленные данные свидетельствуют о том, что подобные материалы могут с успехом применяться в качестве сорбентов не только в лабораторных условиях, но и на практике.

Цель настоящего исследования — создание аэрогелей на основе восстановленного оксида графита и суперпарамагнитных наночастиц оксида железа состава Fe_3O_4 ($\text{rGO} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$) и изучение их сорбционных свойств по отношению к дихромату калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, являющемуся канцерогенным веществом. В работе проведено сравнение сорбционных свойств аэрогелей $\text{rGO} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$ в зависимости от различных факторов — pH среды, массы сорбента и концентрации раствора анализируемого вещества.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты

В качестве исходных реагентов использовали терморасширенный графит, KMnO_4 марки “ч.д.а.”, концентрированную H_2SO_4 марки “х.ч.”, H_3PO_4 чистотой 85% марки “х.ч.”, H_2O_2 чистотой 37%, дистиллированную H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ чистотой 95% (САО “Ферейн”), аскорбиновую кислоту $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ марки “ч.д.а.”, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ марки “ч.”, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ марки “ч.д.а.”, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ компании Riedel-de-Haën (Germany) и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (“АО Реахим”).

Получение оксида графита

Оксид графита синтезировали по методике, описанной в работе [5], с использованием терморасширенного графита, перманганата калия, кон-

центрированных серных и фосфорных кислот. Для перевода соединений марганца в степень окисления “+2” использовали раствор щавелевой кислоты и перекись водорода. Полученную суспензию оксида графита подвергали многократному промыванию и центрифугированию до тех пор, пока значение pH надосадочной жидкости не составило 6–7.

Для определения концентрации водной суспензии оксида графита проводили взвешивание отобранных аликвот. По результатам эксперимента концентрация ГО в водной суспензии составила 2 мг/мл.

Получение магнитных наночастиц оксида Fe_3O_4

Для получения наночастиц оксида железа состава Fe_3O_4 2.327 г соли $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 3.524 г соли $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворили в 10 мл дистиллированной воды, после чего добавили 200 мл водного раствора аммиака с концентрацией 4.84 мас.%. По мере добавления водного раствора аммиака наблюдали образование черного осадка, который притягивался к постоянному магниту. Образовавшийся осадок декантировали, промывали этиловым спиртом и высушивали в сушильном шкафу при температуре 120 °С.

Приготовление аэрогеля композита на основе оксида графита и наночастиц $\text{GO} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$

К 40 мл раствора ГО (2 мг/мл) добавляли 0.283 г аскорбиновой кислоты и 0.389 г полученных ранее наночастиц Fe_3O_4 . Полученную суспензию трижды (по 5 мин) обрабатывали в ультразвуковой ванне, затем нагревали до 90 °С. Образовавшуюся пасту подвергли сушке на сублиматоре Lab-conco 7948 030 (USA) при давлении 0.7 мбар в температурном интервале от –20 до +20 °С. В результате получили светло-коричневый аэрогель, притягивающийся к постоянному магниту.

Методы исследования

Спектры оптического поглощения регистрировали на сканирующем спектрофотометре УФ-/видимого/ближнего ИК-диапазона Lambda 950 производства компании Perkin-Elmer (USA). Анализ электронной дифракции и детальное исследование микроструктуры проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе LEO 912 AB Omega с ка-

тодом LaB6 с ускоряющим напряжением 100 кВ (Carl Zeiss, Germany). При съемке электронной дифракции длина камеры составляла 265 мм; в качестве стандарта выступало металлическое золото. Рентгенофазовый анализ проводили с помощью дифрактометра D/MAX 2500 компании Rigaku (Japan) с геометрией Брегга–Брентано с вращающимся анодом (излучение $\text{Cu}(K_\alpha)$). Обработку полученных данных проводили с использованием стандартных пакетов программы WinXprow.

Исследования методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) проводили с помощью микроскопа InVia Reflex (Renishaw, Britain) в конфокальном режиме с использованием красного (He/Ne, длина волны – 632.8 нм) и зеленого лазеров (Ar, длина волны – 514.4 нм). Мощность фильтра нейтральной плотности для спектров КР – 100%. Время накопления сигнала – 10 с. Юстировку прибора проводили с использованием монокристаллических пластин кремния в качестве стандарта. Спектры регистрировали в диапазоне волновых чисел 100–3200 см^{-1} . Контроль мощности лазера проводили путем использования светопоглощающих фильтров на оптическом пути.

Магнитные измерения проводили на магнетометре типа “весы Фарадея”. Намагниченность образца измеряли при температуре $T = 293$ К при нескольких значениях магнитного поля в процессе развертки поля от 0 до 15 000 Э, от 15 000 до –15 000 Э и от –15 000 до 15 000 Э (в режиме получения петли гистерезиса).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты рентгенофазового анализа всех образцов на основе графита и оксида железа представлены на рис. 1. Согласно этим результатам, рентгенограмма исходного графита значительно отличается от рентгенограммы ГО. На рентгенограмме чистого графита присутствует интенсивный пик 002 при $2\theta = 26.4^\circ$, соответствующий межплоскостному расстоянию в 3.4 Å, который отсутствует у ГО. У образца оксида графита появляется широкий пик при $2\theta = 12.3^\circ$, свидетельствующий об образовании дефектов и увеличении межплоскостного расстояния до 7.3 Å (рис. 1).

Синтезированные наночастицы состава Fe_3O_4 являются однофазными, положения пиков полностью совпадают с данными, приведенными в карточке C89-691 (PDF-2). На дифрактограмме

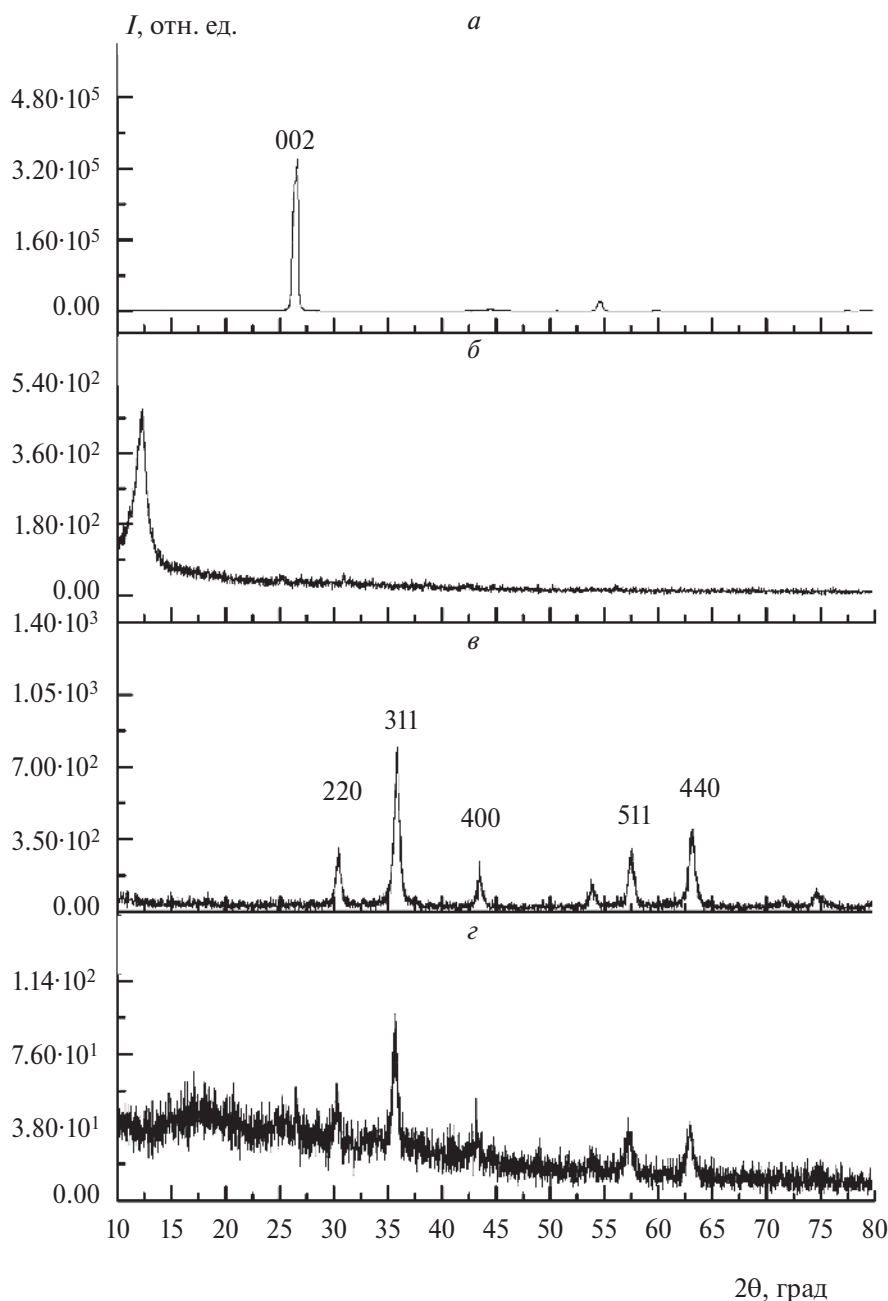


Рис. 1. Результаты рентгенофазового анализа образцов, содержащих графит и наночастицы оксида железа: *a* — графит, *б* — GO, *в* — наночастицы Fe_3O_4 , *г* — аэрогель $\text{rGO} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$.

образца аэрогеля $\text{rGO} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$ присутствуют пики, соответствующие оксиду Fe_3O_4 , и наблюдается смещение максимума полосы оксида графита к углу $2\theta = 17^\circ$, что соответствует межплоскостному расстоянию в 5.2 \AA . Уменьшение межплоскостного расстояния свидетельствует о частичном восстановлении оксида графита и появлении восстановленной формы rGO.

Для спектра комбинационного рассеяния исходного графита характерно наличие G-полосы при 1593 см^{-1} , относящейся к атомам углерода

в состоянии sp^2 гибридизации. Отсутствие в спектре КР D-полосы при 1340 нм , характерной для атомов углерода в состоянии sp^3 гибридизации, подтверждает чистоту исходного графита (рис. 2). В отличие от чистого графита для спектров КР образцов GO и rGO характерно наличие двух полос — D и G, свидетельствующих об окислении графита и появлении дефектов в структуре.

Из результатов спектроскопии комбинационного рассеяния видно, что для аэрогеля состава $\text{GO} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$ полосы D и G находятся почти при тех

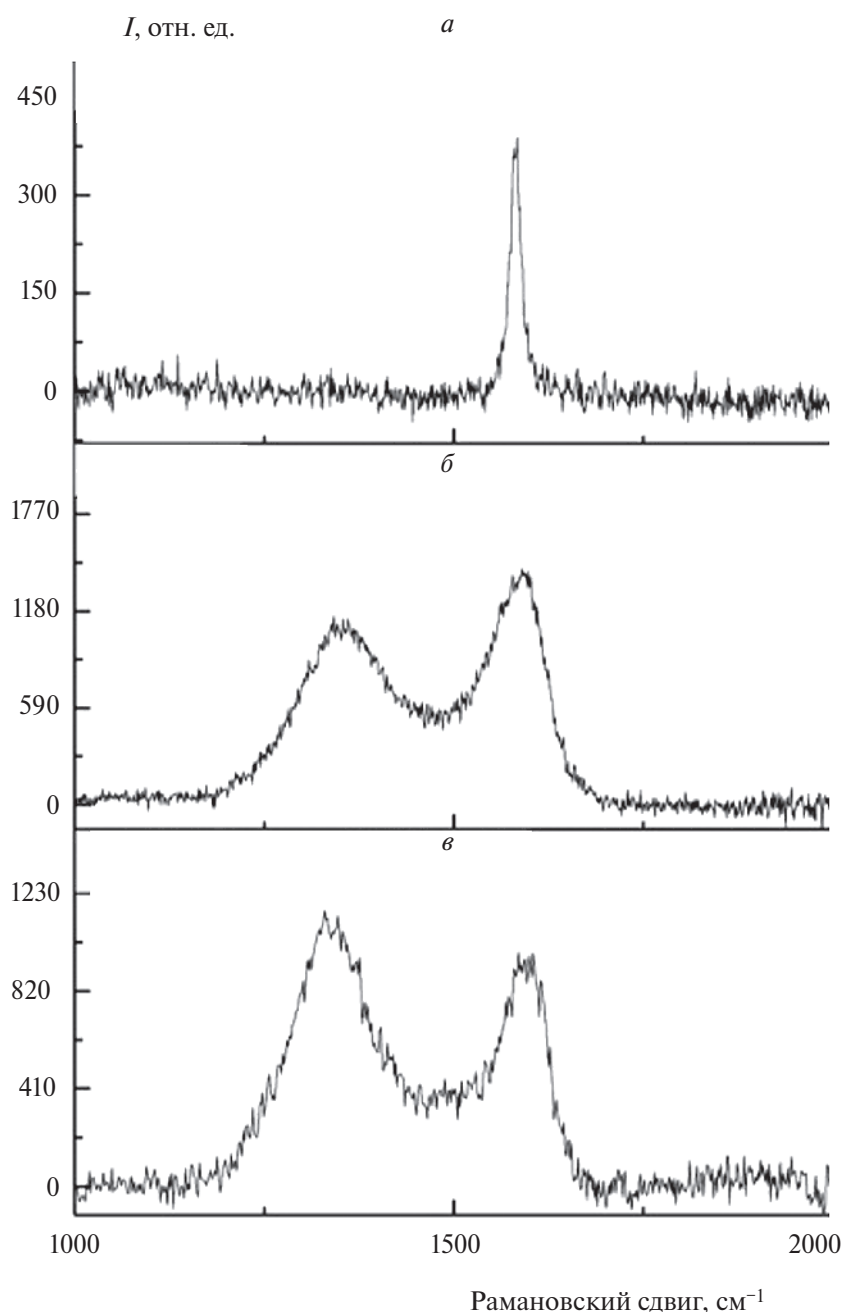


Рис. 2. Результаты спектроскопии комбинационного рассеяния: *a* – графит, *б* – GO, *в* – аэрогель $rGO \cdot Fe_3O_4$.

же значениях энергии сдвига, что и для чистого GO (рис. 2). Сравнение величин отношений интенсивностей I_D/I_G полос D и G, соответственно, показало, что полученный аэрогель $rGO \cdot Fe_3O_4$ является более дефектной формой, чем чистый образец GO, что связано с введением в 3D-структуру аэрогеля rGO наночастиц Fe_3O_4 .

По результатам ПЭМ для полученных образцов Fe_3O_4 и аэрогеля $rGO \cdot Fe_3O_4$ оценили распределения частиц по размерам в обоих образцах (рис. 3, 4). Обработку проводили при помощи

программы Adobe Photoshop CS5.1. Полученные распределения частиц по размерам аппроксимировали с помощью функции Гаусса (рис. 4). В полученном композите не произошло укрупнения частиц Fe_3O_4 , что свидетельствует об отсутствии агрегирования в процессе формирования аэрогеля.

Согласно результатам магнитных измерений, зависимость намагниченности насыщения $M(H)$, нормированной на массу образца, от поля для изученных образцов оксида железа и аэрогеля

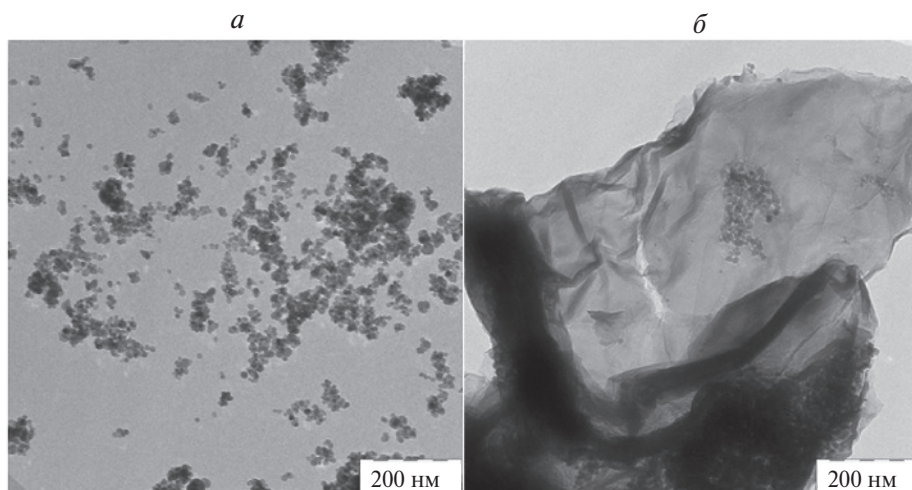


Рис. 3. Изображения ПЭМ для наночастиц исходного Fe_3O_4 (а) и в составе аэрогеля на основе оксида графита и оксида железа (б).

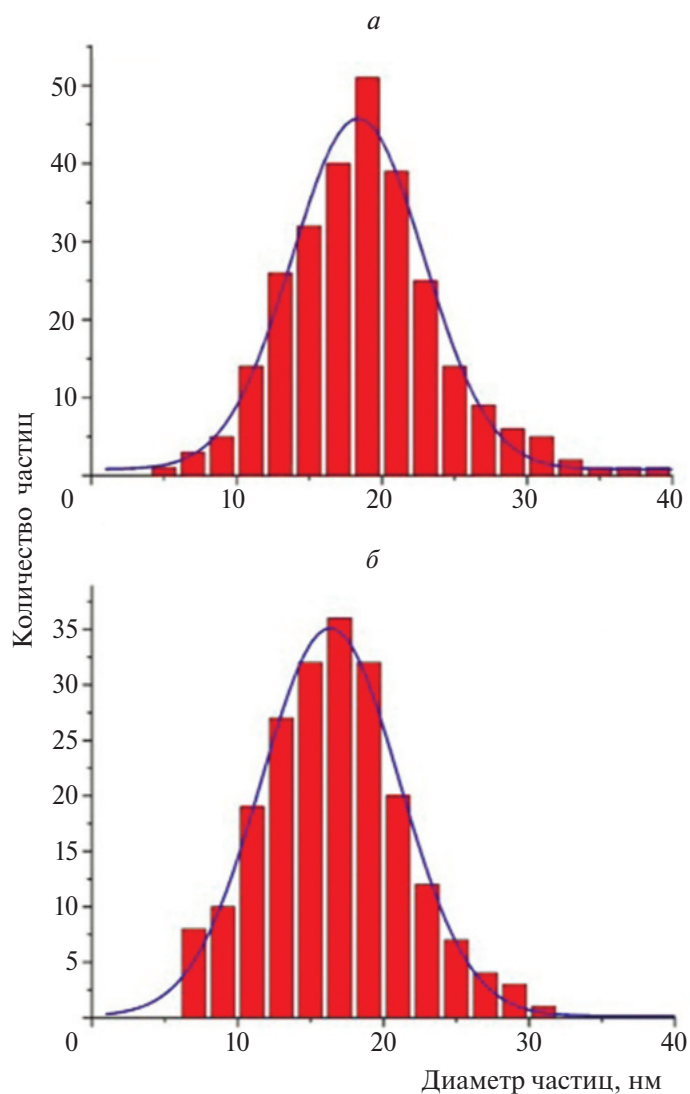


Рис. 4. Распределение наночастиц Fe_3O_4 по размерам (столбики) в свободном виде (а) и в аэрогеле $\text{rGO} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$ (б). Сплошные кривые – функция Гаусса распределения частиц по размерам. Средний размер частиц – 16.35 (а) и 18.36 нм (б).

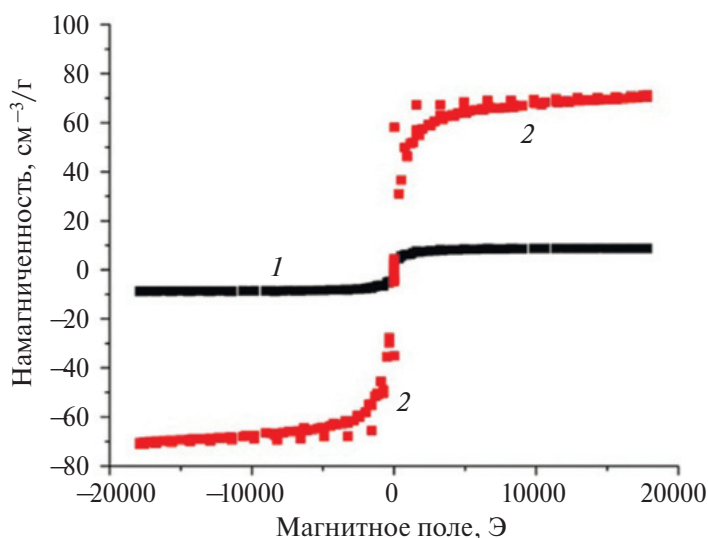


Рис. 5. Зависимости намагниченности насыщения, нормированной на массу образца, от магнитного поля для наночастиц Fe_3O_4 (1) и аэрогеля состава $\text{rGO} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$ (2).

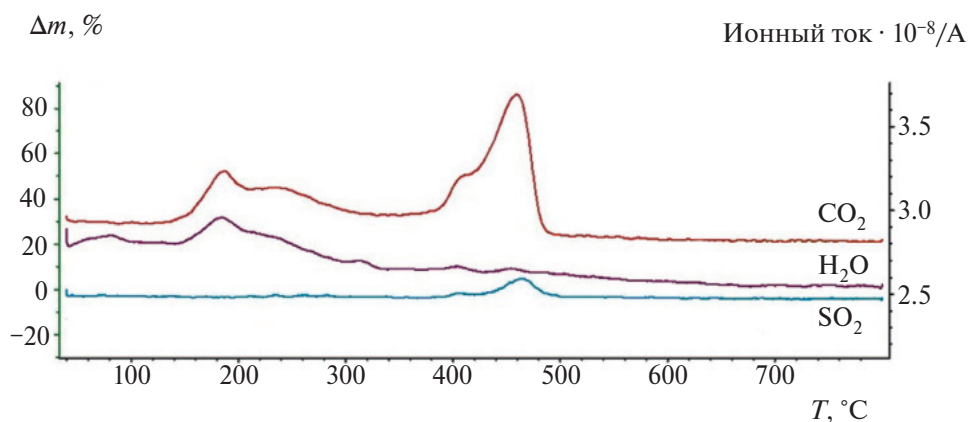


Рис. 6. Результаты термогравиметрического анализа аэрогеля состава $\text{rGO} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$.

имеет обратимый характер и нелинейна, остаточная намагниченность практически отсутствует (рис. 5). Полученные вещества можно характеризовать как мягкие ферромагнетики с очень узкой петлей гистерезиса, намагниченность которых плавно выходит на насыщение, что указывает на суперпарамагнитное состояние материала. Таким образом, можно утверждать, что в ходе данной работы был получен композит аэрогеля с суперпарамагнитными частицами оксида железа состава Fe_3O_4 (рис. 5).

Данные термогравиметрического анализа, представленные на рис. 6, свидетельствуют о наличии двух экзотермических пиков, сопровождающихся значительными потерями массы при температурах $T \approx 180$ и 470 °C соответственно. При $T \approx 180$ °C наблюдается удаление воды из структуры аэрогеля, а при $T \approx 470$ °C — основное

окисление композита и образование CO_2 . Наличие пиков, соответствующих SO_2 , свидетельствует об остаточном количестве серной кислоты, которую использовали при синтезе GO. Твердый остаток представляет собой Fe_3O_4 , присутствующий в аэрогеле.

Результаты УФ-видимой спектроскопии растворов дихромата калия

Для проведения количественных экспериментов по сорбции аэрогелем состава $\text{rGO} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$ была построена градуировочная зависимость с использованием результатов УФ-видимой спектроскопии поглощения водных растворов дихромата калия с концентрациями 10, 3, 1, 0.3 и 0.1 мг/л. При помощи полученной прямой пересчитывали оптическую плотность растворов $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при длине волны $\lambda = 350$ нм в концентрацию раствора

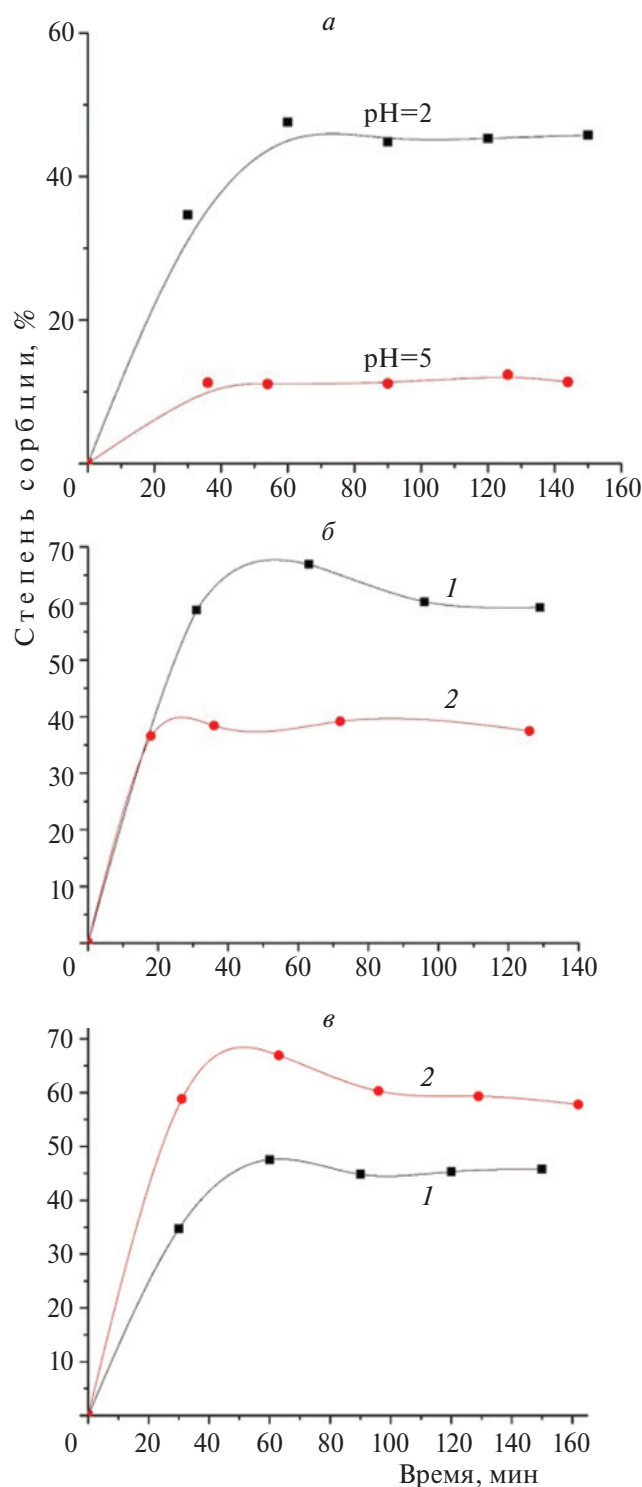


Рис. 7. Зависимость степени сорбции дихромата калия от времени при различных значениях pH (а), концентрации $K_2Cr_2O_7$ 55.56 (1) и 166.67 мг/л (2) при массе сорбента 15 мг (б) и массе сорбента 5 (1) и 15 г (2) при концентрации дихромата 166.67 мг/л (в).

дихромата калия. Уравнение прямой: $A = 0.03743 (\pm 0.00201) + 0.00662 (\pm 0.00022)C$, где C — концентрация $K_2Cr_2O_7$ в мг/л.

Изучение сорбционных свойств композита $rGO \cdot Fe_3O_4$

Для исследования сорбции дихромата калия образец магнитного аэрогеля помещали в исследуемый раствор $K_2Cr_2O_7$ и при постоянном перемешивании через определенные интервалы времени осуществляли отбор пробы раствора $K_2Cr_2O_7$ для исследования методом оптической спектроскопии.

При изучении степени сорбции в зависимости от времени была использована формула $(C_0 - C_t)/C_0 \cdot 100\%$, где C_0 — начальная концентрация раствора $K_2Cr_2O_7$, C_t — концентрация в текущий момент времени. При этом считали, что при малых концентрациях $K_2Cr_2O_7$ оптическая плотность раствора линейно зависит от его концентрации.

Зависимость сорбции дихромата калия от величины pH, концентрации раствора $K_2Cr_2O_7$ и массы сорбента

Для исследования влияния pH раствора дихромата калия на степень сорбции эксперименты проводили в средах со значениями pH = 2 и 5; pH раствора дихромата калия доводили до необходимого значения при помощи раствора соляной кислоты (рис. 7а).

Исходя из данных, представленных на рис. 7а, можно сделать вывод, что равновесие устанавливается примерно в течение 40 мин. Эффективность сорбции после установления равновесия для растворов с pH = 2 оказалась почти в 3 раза выше, чем для раствора с pH = 5 (40% и 14% соответственно). Более высокая сорбционная способность в кислой среде может быть объяснена следующим образом. Ранее при измерении дзета-потенциала наночастиц оксида графита и композитов на его основе нами было показано, что наночастицы заряжены отрицательно. При понижении значения pH водного раствора происходит протонирование поверхности частиц композита $rGO \cdot Fe_3O_4$, что способствует возникновению положительного поверхностного заряда. В этих условиях за счет электростатического притяжения между положительно заряженной адсорбирующей поверхностью и отрицательно заряженным дихромат ионом усиливается адсорбция загрязнителя. При повышении значения pH плотность отрицательного заряда на поверхности композита $rGO \cdot Fe_3O_4$ увеличивается, что приводит к отталкиванию его поверхностью отрицательно заря-

женных дихроматионов и, следовательно, уменьшает эффективность сорбции. С учетом более высокой степени сорбции при $\text{pH} = 2$ все дальнейшие эксперименты по сорбции раствора дихромата калия проводили при данном значении pH .

Сравнение результатов, представленных на рис. 7б, (концентрация $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – 166.67 мг/мл, масса аэрогеля – 15 мг) и рис. 7в (концентрация $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – 55.56 мг/мл, масса аэрогеля – 5 мг), позволяет заметить, что при сохранении одинакового соотношения между массой сорбента и концентрацией загрязнителя $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ степень сорбции также сохраняется (44% и 40% соответственно). Полученные данные свидетельствуют об одинаковом соотношении количества активных центров сорбента $\text{rGO} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$ и концентрации сорбируемого вещества при фиксированном pH .

Из зависимости степени сорбции дихромата калия от массы сорбента следует, что изменение степени сорбции увеличивается нелинейно (рис. 7в). При увеличении массы аэрогеля в три раза степень сорбции увеличивается с 45 до 60%. Меньшее увеличение можно объяснить следующим образом.

Предположим, что образцы магнитного аэрогеля представляют собой кубы с линейными размерами a_1 и a_2 соответственно. Тогда $V_1 = a_{13}$ и $V_2 = a_{23}$, и из соотношения масс $m_2/m_1 = 3$ получаем $a_2/a_1 = \sqrt[3]{3} = 1.44$.

Предположим, что одна грань куба образца аэрогеля состава $\text{GO} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$ плотно соприкасается с дном химического стакана, в котором происходит исследуемый процесс, тогда адсорбция дихромата калия происходит оставшимися пятью гранями куба. Площадь поверхности каждого образца, на которой происходит сорбция, выражается следующим образом: $S = 5a_2^2$. Найдем отношение $S_2/S_1 = (a_2/a_1)^2 = 1.44^2 \approx 2$. Приведенные расчеты показывают, что увеличение степени сорбции не может превышать 50%, в нашем случае оно составляет 33%.

Для исследования влияния температуры на эффективность сорбции раствора дихромата калия провели две серии экспериментов – при 25 и 45 °С. В качестве сорбента использовали 5 мг магнитного аэрогеля (рис. 8).

Проведенные исследования, посвященные влиянию температуры на степень сорбции, подтвердили, что процесс адсорбции дихроматона

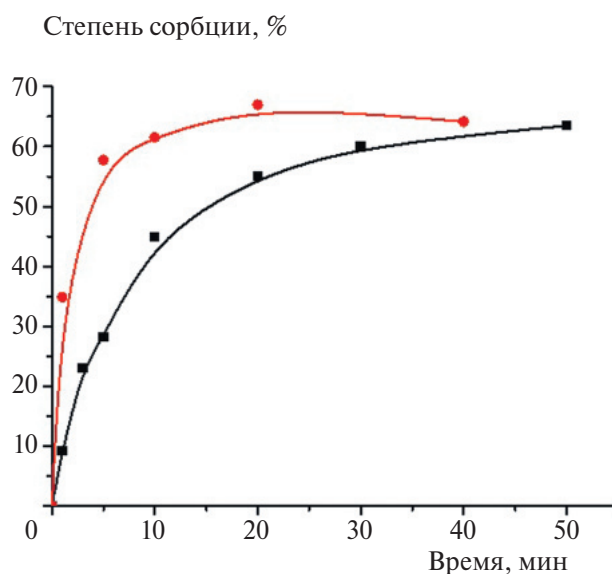


Рис. 8. Зависимость степени сорбции дихромата калия от температуры: $T = 45^\circ\text{C}$ (■) и 25°C (•).

является эндотермическим. При 25 °С степень сорбции достигает 60% уже через 10 мин после начала эксперимента. Такие же показатели сорбции при 45 °С могут быть достигнуты через 50 мин.

Таким образом, проведенное исследование доказывает, что магнитный аэрогель $\text{GO} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$ на основе оксида графита и суперпарамагнитных наночастиц оксида железа показал высокую способность к сорбции дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в кислой среде при комнатной температуре. Для повышения степени сорбции процесс лучше проводить в средах с низкими фиксированными значениями pH , использовать значительные массы аэрогеля и оптимальное соотношение массы сорбента и концентрации сорбируемого вещества.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования синтезированы магнитные аэрогели $\text{rGO} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$ на основе восстановленного оксида графита и суперпарамагнитных наночастиц оксида железа. Сформированная пористая 3D-структура аэрогеля эффективно сорбирует дихромат калия, а суперпарамагнитные наночастицы оксида железа позволяют под действием внешнего магнитного поля количественно удалять загрязненный примесями сорбент. Изучена зависимость степени сорбции дихромата калия аэрогелями состава $\text{rGO} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$ от pH среды, температуры и массы сорбента.

В работе показано, что созданный магнитный аэрогель $\text{rGO} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$ показал высокую способность к сорбции дихроматона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в кислой среде при комнатной температуре. Сорбция дихромата калия материалами на основе оксида графита происходит более эффективно в средах с низкими значениями pH при комнатной температуре, а также при фиксированном соотношении массы сорбента и концентрации модельного раствора загрязнителя.

Полученные результаты позволяют предположить, что аэрогели на основе оксида графита и наночастиц оксида железа можно использовать в качестве экологически безопасных сорбентов для очистки воды от канцерогенного вещества дихромата калия. Предложенные материалы после окончания процесса сорбции могут быть полностью удалены из реакционной среды при помощи внешнего магнитного поля. Тем самым предотвращается их действие в качестве загрязняющих веществ.

Исследование выполнено при поддержке грантом Российского научного фонда (№ 22-29-00544).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нескоромная Е.А., Бабкин А.В., Захарченко Е.А. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 7. С. 79.
2. Brodie B.C. // Phil. Trans. R. Soc. Lond. 1859. V. 149. P. 249.
3. Gao H., Duan H. // Biosens. Bioelectron. 2015. V. 65. P. 404.
4. Hummers W.S., Offeman R.E. // J. Amer. Chem. Soc. 1958. V. 80. № 6. P. 1339.
5. Marcano D.C., Kosynkin D.V., Berlin J.M. et al. // ACS Nano. 2010. V. 4. № 8. P. 4806.
6. Chen W., Yan L. // Nanoscale. 2011. V. 3. P. 3132.
7. Kondratowicz I., Żelechowska K., Nadolska M. et al. // Colloids Surf., A. 2017. V. 528. P. 65.
8. Иони Ю.В., Воронов В.В., Наумкин А.В. и др. // ЖНХ. 2015. Т. 60. № 6. С. 783.
9. Ioni Yu., Buslaeva E., Gubin S. // Mater. Today. V. 3. 2016. P. 209.
10. Magdalena A.G., Silva I.M.B., Marques R.F.C. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2018. V. 113. P. 5.
11. Zhao D., Zhang Q., Xuan H. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2017. V. 506. P. 300.
12. Yang Y., Zhao Y., Sun Sh. et al. // Materials Res. Bull. 2016. V. 73. P. 401.
13. Ren M., Yang M., Liu W. et al. // Electrochim. Acta. 2016. V. 194. P. 219.
14. Fana J.-P., Zhenga B., Qina Y. et al. // Appl. Surf. Sci. 2016. V. 364. P. 332.
15. Li Y., Zhang R., Tian X. et al. // Ibid. 2016. V. 369. P. 11.
16. Wang Y., Jin Y., Zhao Ch. et al. // Ibid. 2018. V. 458. P. 1035.
17. Othman N.H., Alias N.H., Shahrudin M.Z. et al. // J. Environ. Chem. Engin. 2018. V. 6. P. 2803.
18. Mishra Sh., Yadav A., Verma N. // Chem. Engin. J. 2017. V. 326. P. 987.
19. Dahaghin Z., Mousavi H.Z., Sajjadi S.M. // J. Mol. Liq. 2017. V. 231. P. 386.
20. Zhao D., Zhang Q., Xuan H. et al. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 444. P. 691.
21. Бабкин А.В., Нескоромная Е.А., Бураков А.Е., Буракова И.В. // Вест. ТГТУ. 2018. Т. 24. № 1. С. 79.

MAGNETIC AEROGELS BASED ON REDUCED GRAPHITE OXIDE – SORBENTS OF THE CARCINOGENIC COMPOUND $K_2Cr_2O_7$

E. A. Eremina^{1*}, A. A. Dobrovolskii¹, I. A. Lemesh¹,
A. V. Kaplin^{1,2}, A. V. Grigoryeva¹, E. A. Gudilin¹

¹ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

² Semenov Research Center of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*E-mail: ea_er@mail.ru

Nanocomposites based on graphite oxide aerogel and superparamagnetic iron oxide nanoparticles ($rGO \cdot Fe_3O_4$) are able to sorb potassium dichromate from aqueous solutions. The superparamagnetic nature of the composite makes it possible to extract it after the completion of the sorption process from the pollutant solution using an external magnetic field. The dependence of the degree of sorption of potassium dichromate by aerogels of the composition $rGO \cdot Fe_3O_4$ on the mass of the sorbent, acidity, and temperature of the medium was studied. It has been shown that in order to increase the degree of potassium dichromate sorption by the $rGO \cdot Fe_3O_4$ magnetic aerogel, the process is best carried out at room temperature in media with low pH values. The results obtained make it possible to propose aerogels based on graphite oxide and $rGO \cdot Fe_3O_4$ iron oxide nanoparticles as environmentally friendly sorbents for water purification from the carcinogenic substance potassium dichromate. The proposed materials after the end of the sorption process can be completely removed from the reaction medium using an external magnetic field, thereby preventing their action as pollutants. It is important to note that the described 3D structures based on graphite oxide and nanoparticles of superparamagnetic iron oxide Fe_3O_4 are of practical importance for the treatment of wastewater from enterprises using an oxidative method for removing phenols, cresols, and cyan-containing substances from impurities using potassium dichromate and sulfuric acid.

Keywords: reduced graphite oxide, magnetic nanoparticles, sorption, potassium dichromate.

REFERENCES

1. Neskromnaya E.A., Babkin A.B., Zakharchenko E.A., Morozov Yu.G., Kabachkov E.N., Shulga E.M. // Russ. J. Phys. Chem. B. **17**, 818. (2023)
2. Brodie B.C., Phil. Trans. R. Soc. Lond. **149**, 249. (1859).
3. Hongcai Gao, Hongwei Duan. Biosens. Bioelectron. **65**, 404. (2015).
4. Hummers W.S., Offeman R.E. J. Am. Chem. Soc. **80**, 1339. (1958).
5. Marcano D.C., Kosynkin D.V., Berlin J.M., Sinitskii A. ACS Nano. **4**, 4806. (2010).
6. Wufeng Chen, Lifeng Yan. Nanoscale. **3**, 3132. (2011).
7. Kondratowicz I., Żelechowska K., Nadolska M., Jazdzewska A. et al, Colloids Surf., A. **528**, 65. (2011).
8. Iony Y.V., Voronov V.V., Naumkin A.V. J. Inorg. Chemistry. **60**, 783. (2015).
9. Ioni Yu., Buslaeva E., Gubin S. Mater. Today. **3**, 209. (2016).
10. Magdalena A.G., Silva I.M.B., Marques R.F.C., Pipi A.R.F. et al. J. Phys. Chem. Solids. **113**, 5. (2018).
11. Donglin Zhao, Qi Zhang, Han Xuan, Yan Chen et. al. J. Colloid Interface Sci. **506**, 300. (2017).
12. Yue Yang, Yanrong Zhao, Shihan Sun, Xueyu Zhang et al. Materials Research Bulletin. **73**, 401. (2017).
13. Manman Ren, Mingzhi Yang, Weiliang Liu, Mei Li et al. Electrochimica Acta. **194**, 219. (2016).
14. Jie-Ping Fana, Bing Zhenga, Yu Qina, Dan Yanga et al. Applied Surface Science. **364**, 332. (2016).
15. Yong Li, Ruofang Zhang, Xike Tian, Chao Yang et al. Applied Surface Science. **369**, 11. (2016).
16. Yu Wang, Yuhong Jin, Chenchen Zhao, Erzhuang Pan et al., Applied Surface Science. **458**, 1035. (2018).
17. Nur Hidayati Othman, Nur Hashimah Alias, Munawar Zaman Shahrudin, Noor Fitrah Abu Bakar et al., Journal of Environmental Chemical Engineering. **6**, 2803. (2018).
18. Shraddha Mishra, Ashish Yadav, Nishith Verma. Chemical Engineering Journal. **326**, 987. (2017).
19. Zohreh Dahaghin, Hassan Zavvar Mousavi, S. Maryam Sajjadi. Journal of Molecular Liquids. **231**, 386. (2017).
20. Donglin Zhao, Qi Zhang, Han Xuan, Yan Chen et al., Applied Surface Science. **444**, 691. (2018).
21. Babkin A.B., Neskromnaya E.A., Burakov A.E., Burakova I.V. Bulletin of TSTU. **24**, 79. (2018).