

УДК 546.26

DOI: 10.31040/2222-8349-2026-0-2-50-58

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДА ГРАФЕНА
НА ЕГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

© Е.В. Кузьмина, Э.Р. Гайфуллина, А.Р. Юсупова, В.С. Колосницын

Исследовано влияние условий термохимического и гидротермального восстановления оксида графена (ОГ) на структуру и свойства поверхности восстановленных оксидов графена (вОГ). Оксид графена синтезировали модифицированным методом Хаммера из синтетического графита. Восстановление ОГ проведено двумя группами методов: термохимическое (нагрев до 180 и 240°C в автоклаве) и гидротермальное (мочевинной и тиомочевинной при 90 и 180°C). Установлено, что условия восстановления существенно влияют на удельную поверхность и пористость вОГ: термическое восстановление при 240°C и гидротермальное восстановление мочевиной приводят к наибольшему увеличению удельной площади поверхности (до 281 и 346 м²/г соответственно), тогда как гидротермальное восстановление тиомочевинной несколько уменьшает удельную площадь поверхности ($\approx 12\text{--}21$ м²/г). Восстановление ОГ сопровождается уменьшением содержания кислорода и изменением структуры пор: формирование мезопорной доминанты (гистерезисные петли IV типа, N₁–N₃) и частичным развитием ультрамикropористой фракции у образцов с наибольшей площадью поверхности. На основании анализа КР-спектров установлено увеличение дефектности при окислении графита. Это проявляется в уширении D и G полос, исчезновении 2D полосы, увеличении I_D/I_G с 0.22 до 0.79 и уменьшении расстояния между дефектами. Восстановление оксида графена оказывает слабое влияние на микроструктуру.

Ключевые слова: оксид графена, восстановленный оксид графена, мочевиная, тиомочевина, гидротермальное восстановление, термическое восстановление.

Введение. Восстановленный оксид графена (reduced graphene oxide, вОГ) привлекает внимание исследователей благодаря оптимальному сочетанию физико-химических свойств, а также возможности химического допирования и функционализации [1–3]. вОГ может использоваться в качестве сорбента, в составе электродов химических источников тока и суперконденсаторов, в композитных материалах и при изготовлении сенсоров [2, 4–7]. вОГ получают восстановлением оксида графена (graphene oxide, ОГ). Выбор восстановителя и режимов восстановления определяют степень дефектности, химический состав поверхности, межслоевое расстояние, удельную площадь поверхности и прочие свойства [1, 8].

Мочевина и тиомочевина рассматриваются в литературе как экономичный и экологически

приемлемый восстановитель ОГ [3, 9–14]. Например, в ряде работ показано, что термическое или гидротермальное взаимодействие ОГ с мочевиной обеспечивает одновременно восстановление кислородсодержащих групп и частичное N-допирование углеродной решетки, а также способствует «развертыванию» слоев за счет газообразования при разложении, что приводит к увеличению объема пор и величины удельной поверхности, получаемого вОГ. При этом свойства вОГ зависят от типа процесса (термическое восстановление, гидротермальная обработка и т.д.) и условий его проведения: соотношения восстановителя и ОГ, температуры, времени выдержки и атмосферных условий.

При гидротермальном восстановлении ОГ мочевиной и тиомочевинной весовое соотношение твердой и жидкой фаз составляет не менее

КУЗЬМИНА Елена Владимировна – к.х.н., Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,
e-mail: kuzmina@anrb.ru

ГАЙФУЛЛИНА Эльвина Равиловна, Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,
e-mail: e.gaifullina02@mail.ru

ЮСУПОВА Альфия Равиловна – к.х.н., Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,
e-mail: alfia_yusupova@mail.ru

КОЛОСНИЦЫН Владимир Сергеевич – д.х.н., Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,
e-mail: kolos@anrb.ru

1/1000. Большой избыток жидкой фазы приводит к большому расходу энергии на ее удаление. К сожалению, в опубликованных литературных данных не удалось найти исследований по влиянию весового соотношения твердой и жидкой фаз на свойства синтезированных оксидов графена.

Цель данной работы – систематически исследовать влияние условий восстановления оксида графена (термохимическое и гидротермальное) на свойства восстановленных оксидов графена: на удельную площадь поверхности и дефектность.

Экспериментальная часть.

Синтез оксида графена (ОГ) осуществляли модифицированным методом Хаммерса. В реактор помещали 3 г синтетического графита, к которому приливали 70 мл концентрированной серной кислоты H_2SO_4 (98%, Panreac), а также нитрат натрия $NaNO_3$ (Sigma Aldrich) массой 1.5 г. Полученную смесь помещали в ледяную баню и перемешивали на магнитной мешалке в течение 20 минут. После чего в реакционную смесь вводили 9 г перманганата калия $KMnO_4$. В течение 2 ч раствор непрерывно перемешивали на ледяной бане. Затем раствор перемешивали в водяной бане при температуре 35–40°C в течение 30 минут, что дополнительно способствовало окислению графита. Далее к реакционной смеси добавляли 140 мл дистиллированной воды и перемешивали при 95°C в течение 15 минут. К реакционной массе прилили 500 мл ледяной дистиллированной воды и медленно вводили 15 мл 3% перекиси водорода. Перемешивание осуществляли 30 минут. Твердую фазу отделяли декантированием и промывали 10% раствором соляной кислоты и затем дистиллированной водой. Полученный оксид графена высушивали до постоянной массы.

Термохимическое восстановление оксида графена. Оксид графена помещали в реактор автоклава и нагревали до заданной температуры. Скорость нагрева была 10°/мин. По достижению заданной температуры выдерживали смесь 30 минут. В табл. 1 суммированы условия термохимического восстановления, шифры образцов и выход продуктов.

Химическое восстановление оксида графена проводили тиомочевинной и мочевинной следующим образом. В тефлоновый стакан помещали навеску ОГ и приливали воду. Полученную смесь подвергали ультразвуковой обработке в течение 20 мин с помощью УЗ гомогенизатора на частоте 30 кГц. Затем в суспензию вводили раствор тиомочевины (ТМ) или мочевины (М). Реакционную массу подвергали ультразвуковой обработке 20 мин. Далее образец помещали в реактор автоклава и подвергали термической обработке при температуре 180°C в течение 24 ч. После чего автоклав естественным образом охлаждали до комнатной температуры. Твердую фазу отделяли декантацией и промывали дистиллированной водой. Продукт сушили до постоянной массы при 60°C в сушильном шкафу.

Т а б л и ц а 1

Условия термического восстановления оксида графена

№	Шифр	Температура, °C	Выход, %
1	вОГ 240	240	53
2	УЗ-вОГ-240	240	58
3	вОГ 180	180	50

В табл. 2 суммированы условия восстановления оксида графена, шифры образцов и выход продуктов.

Т а б л и ц а 2

Условия восстановления оксида графена гидротермальным методом

№	Шифр	Восстановитель	Температура, °C	Массовое соотношение		Выход, %
				ОГ/Ж	В-ль/ОГ	
1	вОГ ТМ 1000 180 5	Тиомочевина	180	1000	5	53
2	вОГ ТМ 30 180 5		180	30	5	62
3	вОГ ТМ 60 180 5		180	60	5	73
4	вОГ ТМ 400 180		180	400	1	63
5	вОГ ТМ 400 90		90	400	1	72
6	вОГ М 400 180 1	Мочевина	180	400	1	46
7	вОГ М 400 180 2		180	400	2	83

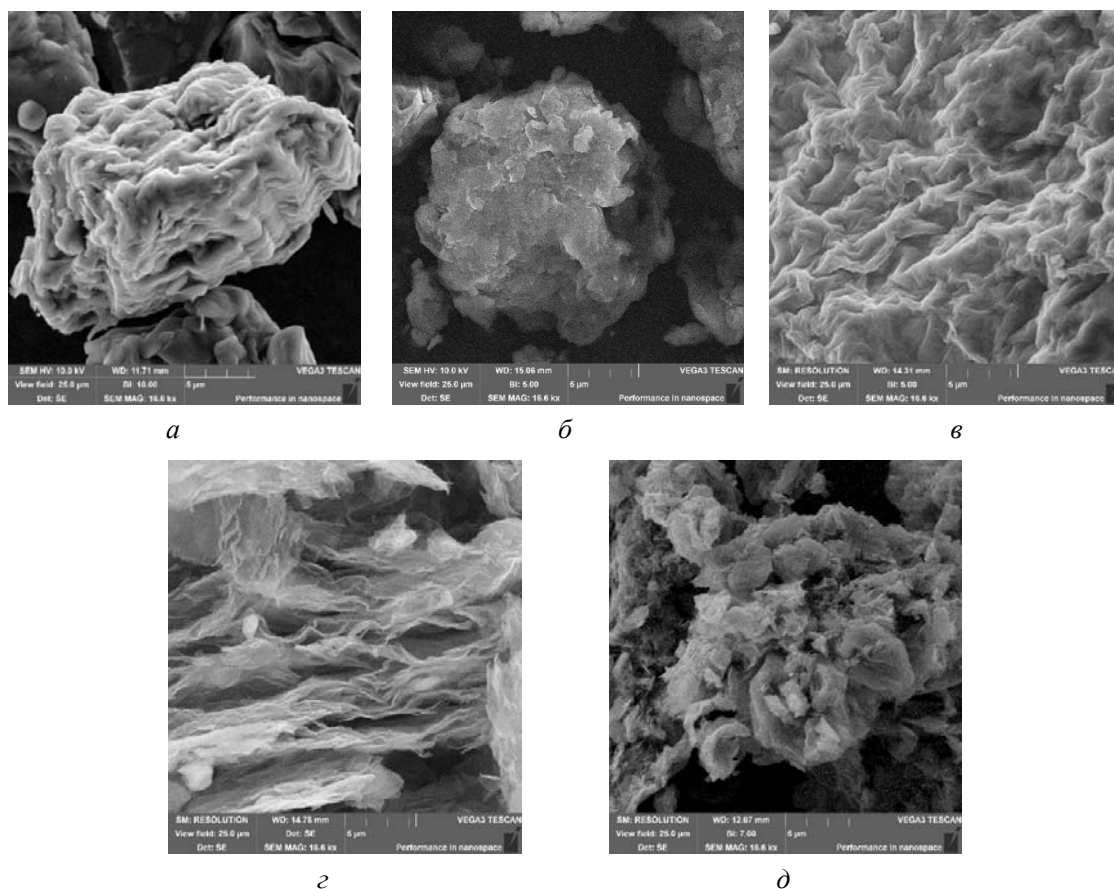


Рис. 1. Микрофотографии: *а* – графита; *б* – синтезированного оксида графена методом Хаммерса; *в* – оксида графена, обработанного ультразвуком (УЗ-ОГ); *г* – термического восстановленного оксида графена (УЗ-ВОГ-240); *д* – восстановленного оксида графена (ВОГ-ТМ-60)

Т а б л и ц а 3

Карта распределения элементов в образцах в зависимости от условий синтеза

Шифр образца	Элемент, атом. %						C/O
	C	O	S	Cl	Si	Mn	
Графит	87.83	12.17	–	–	–	–	7.2
ОГ	68.59	30.66	0.69	0.07	–	–	2.2
УЗ-ОГ-240	61.55	37.54	0.58	0.14	0.19	–	1.6
ВОГ 240	80.18	19.67	0.12	0.03	–	–	4.1
ВОГ ТМ 180 1	79.08	9.34	11.58	–	–	–	8.5
ВОГ М 180 1	84.06	15.84			0.03		5.3
ВОГ М 180 2	87.30	15.54			0.04		5.6

Измерение физико-химических свойств.

Удельную площадь поверхности, размер пор определяли методом низкотемпературной сорбции азота на высокоточном анализаторе TOP-200 производства Altamira Instruments (Китай). Образцы исследуемых углеродных материалов дегазировали при 200°C в течение 15 часов на вакуумном дегазаторе JW-TQ-J4. После дегазации образцы охлаждали до комнатной температуры и проводили определение величины удельной по-

верхности. Определение величины удельной поверхности проводили адсорбцией азота при 77 К.

Удельную площадь поверхности рассчитывали многоточечным методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) с использованием не менее пяти точек данных.

Для обработки изотерм сорбции и десорбции использовали методы Баррета–Джойнера–Халенды (ВЖ), Хорвата–Кавазое и Саито–Фоллей (НК/SF) [15].

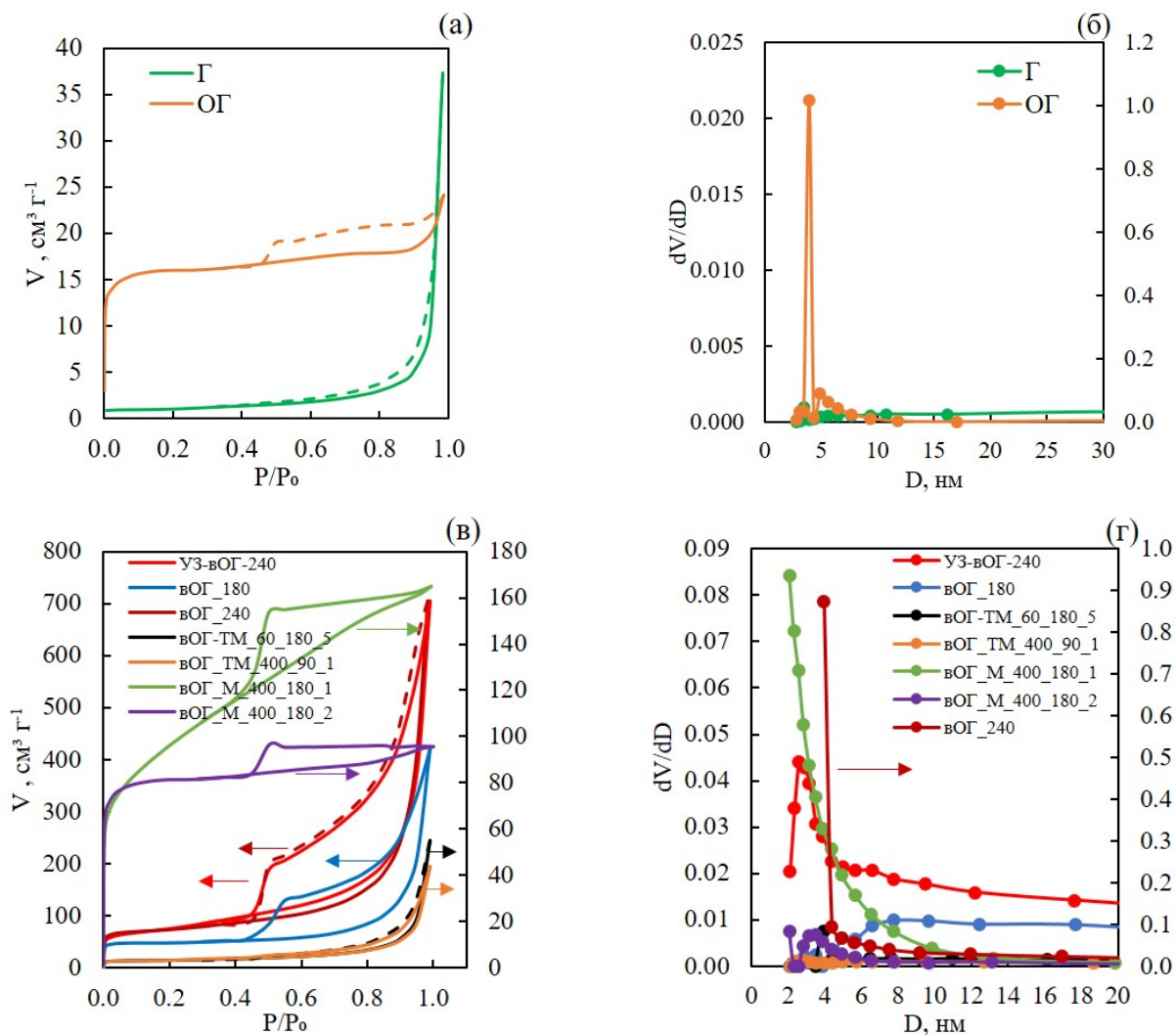


Рис. 2. Изотерма сорбции/десорбции азота (а, в) и дифференциальная кривая распределение пор по размерам (б, г) графита и оксида графена

КР-спектры образцов регистрировали на экспресс-анализаторе EnSpectr R532. Время экспозиции: 2000. Количество кадров: 50. Общее время регистрации: 5 мин (2.5 мин – регистрация темнового спектра; 2.5 мин – регистрация КР спектра).

Микроструктура и морфология образцов были исследованы на сканирующем электронном микроскопе модели TESCAN VEGA3 LMN. Образцы графита и оксида графита анализировались в порошковой форме, помещенные в пенициллиновые флаконы.

Результаты и обсуждения. На рис. 1 представлены микрофотографии исходного графита, синтезированного оксида графена и продуктов восстановления оксида графена. В табл. 3 приве-

ден химический состав исходного графита, синтезированного оксида графена и продуктов его восстановления.

Исходный графит Dianshi представлен в виде плотно упакованных частиц пластинчатой формы. Материал имеет структуру кристаллического графита: чешуйчатую морфологию, где отдельные пластины графена накладываются друг на друга. В составе графита (табл. 3) углерод и кислород находятся в соотношении 7.2.

Оксид графена, полученный методом Хаммерса, представлен в виде тонких листов, образующих рыхлую, пористую структуру. Поверхность листов оксида графена шероховатая и неровная. Эта шероховатость может быть связана с наличием кислородсодержащих функциональных групп и дефектов, образовавшихся

в процессе окисления. Наблюдается неоднородное распределение листов по поверхности, с областями как более плотного скопления, так и разреженной структуры. В составе оксида графена (табл. 3) углерод и кислород находятся в соотношении 2.2. После обработки ультразвуком слоистая структура стала более четкой, а соотношение C/O уменьшилось до 1.6. Образец оксида графена после ультразвуковой дисперсии и последующей сушки обладает промежуточной морфологией между ОГ и термически восстановленным ОГ.

Термически восстановленный оксид графена обладает слоистой высокопористой структурой, состоящей из различных листов графена или их фрагментов. Соотношение C/O составляет 4.1.

Восстановленный тиомочевинной оксид графена также обладает слоистой структурой, состоящей из фрагментов графеновых листов. Соотношение C/O составляет 8.5.

На рис. 2 представлены изотермы сорбции и десорбции азота графитом, оксидом графена и продуктов его восстановления.

Изотерма адсорбции азота **графитом (Г)** относится к III типу изотерм, что указывает на слабое взаимодействие между адсорбатом (азотом) и поверхностью графена. Изотерма характеризуется низкой адсорбцией при малых относительных давлениях (P/P_0) и резким ростом адсорбции при высоких P/P_0 (близких к 1), что свидетельствует о преобладании межмолекулярных сил адсорбат-адсорбат над адсорбат-адсорбентом. Гистерезис практически отсутствует, что говорит о наличии небольшого объема пор.

Изотерма адсорбции **оксида графена (ОГ)** относится к промежуточному типу изотерм (I и IV типам). Форма изотерм характеризуется резким ростом адсорбции при очень низких относительных давлениях ($P/P_0 < 0.1$), имеет плато при средних и высоких относительных давлениях. Гистерезис практически отсутствует, что говорит о небольшом объеме пор. Объем адсорбированного азота на поверхности оксида графена существенно меньше, чем на образце графита. Это можно объяснить тем, что поверхность оксида графена полярна из-за наличия кислородсодержащих функциональных групп.

Изотерма адсорбции **продукта термического восстановления оксида графена (вОГ_240)** относится к I и III типам изотерм, а характеризуется очень широким гистерезисом, в сравнении с другими исследуемыми образцами. Это свидетельствует об увеличении количества мезопор.

Изотерма адсорбции образцов **УЗ-вОГ-240 и вОГ_180** относится к типу IV по классификации IUPAC с ярко выраженной петлей гистерезиса типа H1/H2. Наличие петли гистерезиса указывает на мезопористую структуру материала.

Изотерма адсорбции-десорбции азота **вОГ_ТМ_400_180_1** IV типа с выраженной гистерезисной петлей, характерной для мезопористых материалов. Петля гистерезиса относится к промежуточному типу H2/H3, что свидетельствует о сложной форме пор.

Изотерма образца **вОГ-ТМ_60_180_5 и вОГ_ТМ_400_90_1** относится ко II типу изотерм, характерна для непористых или макропористых материалов. Петля гистерезиса относится к типу H3, характерная для пластинчатых частиц, образующих щелевидные поры. Микропор практически нет.

Форма изотермы образца **вОГ_М_400_180_1** имеет сложную форму. Данный образец обладает самой большой удельной площадью поверхности из изученных образцов (табл. 4). Изотерма имеет два участка с резким переходом между ними, что свидетельствует о сложной пористой структуре материала. Форма начального участка ($(P/P_0 = 10^{-5} - 5 \times 10^{-4})$) пологая и вогнутая относительно оси давления. Такая форма нетипична для классических микропористых материалов, у которых в этой области наблюдается крутой, выпуклый подъем. Далее происходит почти вертикальный скачок ($P/P_0 \approx 5 \times 10^{-4} - 5 \times 10^{-3}$), характерный для заполнения ультрамикропор (I тип по IUPAC). Далее наблюдается основной участок ($P/P_0 > 0.01$) характерный для мезопористой структуры (II тип по IUPAC).

В табл. 4 суммированы данные по исследованию свойств поверхности исходного графита, оксида графена и продуктов его восстановления.

Для анализа структурных изменений, возникающих при различных методах восстановления и модификации оксида графена, были записаны спектры комбинационного рассеяния (рис. 3). КР-спектр исходного графита характеризуется узкой интенсивной G-полосой с максимумом при 1568 см^{-1} , слабой D-полосой с максимумом при 1343 см^{-1} и четко выраженной 2D полосой с максимумом при $\sim 2703 \text{ см}^{-1}$. Относительно узкая ширина и положение 2D полосы соответствуют структуре с высокой степенью упорядоченности графита. Форма и положение максимума 2D полосы подтверждает преобладание sp^2 -структур.

Свойства удельной поверхности и размера пор образцов графена и оксида графена

№	ШИФР образцов	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Метод ВН			Метод НК/SF	
			Наиболее частый диаметр пор, нм	Общий объем пор, см ³ /г	Средний диаметр пор, нм	Объем микропор, (<2 nm), см ³ /г	Средний диаметр микропор, нм
1	Графит Dianshi (Г)	6	3.9	0.03	18.9	0.0015	0.77
2	Оксид графена (ОГ)	64	3.2	0.05	2.9	0.03	0.60
3	ВОГ 180	196	4.4	0.65	11.7	0.07	0.65
4	ВОГ 240	281	4.4	1.1	9.7	0.11	0.67
5	УЗ-ВОГ-240	265	4.3	1.0	10.7	0.11	0.69
7	ВОГ ТМ 30 180 5	15	3.9	0.092	21.3	0.006	0.55
8	ВОГ-ТМ 60 180 5	12	3.9	0.08	23.4	0.004	0.69
9	ВОГ-ТМ 400 180 1	21	3.9	0.03	4.2	0.008	0.80
10	ВОГ ТМ 400 90 1	12	3.9	0.07	22.4	0.005	0.65
11	ВОГ М 400 180 1	346	3.9	0.25	3.8	0.14	0.64
12	ВОГ М 400 180 2	321	3.9	0.15	3.9	0.12	0.59

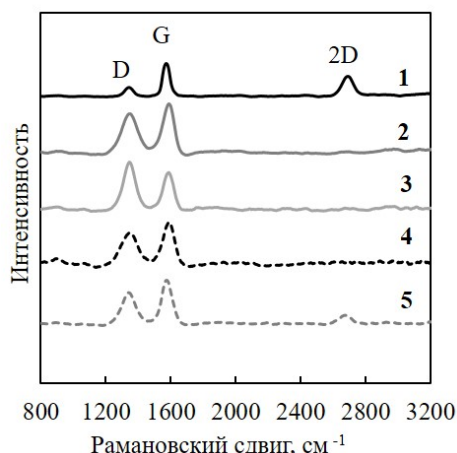


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния графита (1), оксид графена (2), ВОГ_ТМ_60_180_5 (3), УЗ-ВОГ-240 (4), ВОГ_240 (5), ВОГ_400_М_180_1 (6)

КР-спектр оксида графена содержит D и G полосы с максимумами при 1346 и 1585 см⁻¹, 2D полоса отсутствует. Соотношение интенсивности D и G полос и ширина полос увеличены по сравнению с КР-спектрами графита (табл. 5), что указывает на увеличение дефектности.

На КР-спектрах восстановленных оксидов графена наблюдаются D и G полосы с максимумами при 1341–1346 см⁻¹ и 1576–1585 см⁻¹. Ширины D полос несколько меньше по сравнению с аналогичными полосами в КР-спектрах ОГ, а ширины G полос сопоставимы (табл. 5). Соотношение I_D/I_G варьируется в диапазоне 0.6–1.2.

Методы восстановления оказывают влияние на микроструктуру восстановленного окси-

да графена, наиболее четко это прослеживается по изменению соотношений I_D/I_G. Наибольшее соотношение I_D/I_G наблюдается для образцов оксида графена, восстановленного тиомочевинной. При термическом восстановлении соотношение I_D/I_G составляет порядка 0.7. Можно заключить, что при восстановлении ОГ тиомочевинной дефектность увеличивается, а при термическом восстановлении почти не изменяется.

КР-спектры графита, оксида графена и восстановленных оксидов графена можно отнести к 1 стадии по классификации Феррари (Ferrari) и Робертсон (Robertson) [16, 17].

Среднее расстояние между дефектами L_d может быть рассчитано по уравнению:

$$L_d^2 = \frac{4,3 * 10^3}{E_L^4} \left(\frac{I(D)}{I(G)} \right)^{-1},$$

где E_L – энергия лазера (в 2.33 эВ), I(G) и I(D) – интенсивности пиков G и D соответственно.

В табл. 5 представлены рассчитанные расстояния между дефектами по КР-спектрам образцов. При окислении графита среднее расстояние между дефектами уменьшается почти вдвое, а последующее восстановление оксида графена оказывает слабое влияние на L_d.

Таким образом, окисление графита приводит к резкому увеличению дефектности. Это проявляется в уширении D и G полос, исчезновении 2D полосы, увеличении I_D/I_G с 0.22 до 0.79 и уменьшению расстояния между дефектами. Условия восстановления оксида графена оказывают слабое влияние на микроструктуру образующихся продуктов.

Параметры микроструктуры углеродных материалов, рассчитанных из КР спектров

Название образца	D полоса		G полоса		2D полоса		Ld, нм	I _D /I _G
	λ , см ⁻¹	FWHM, см ⁻¹	λ , см ⁻¹	FWHM, см ⁻¹	λ , см ⁻¹	FWHM, см ⁻¹		
Графит	1342	49	1569	28	2690	78	26	0.22
ОГ	1346	115	1585	73	-	-	14	0.79
УЗ-вОГ-240	1344	107	1586	79	-	-	15	0.68
вОГ-240	1341	90	1576	69	2675	83	15	0.65
вОГ ТМ 60 180 5	1343	80	1583	69	-	-	11	1.19
вОГ М 400 180 1	1344	91	1582.	72	-	-	16	0.92

Заключение. В работе изучено влияние условий восстановления на характеристики восстановленных оксидов графена.

Удельная поверхность и пористая структура вОГ сильно зависят от условий восстановления. Наибольшие значения удельной площади поверхности (до 346 м²/г) достигаются при гидротермальном восстановлении ОГ мочевиной, что указывает на способность мочевины одновременно подвергать оксид графена декарбонизации, разрыванию углеродных слоев и частичному N-модифицированию с формированием развитой пористой структуры. Термохимическое восстановление и УЗ-предобработка также способствуют значительному увеличению поверхностной площади (196–281 м²/г), однако эффективность зависит от температуры и скорости нагрева. Гидротермальное восстановление тиомочевиной приводит к относительно низким значениям удельной площади поверхности вОГ (≈ 12 –21 м²/г).

Методом КР-спектроскопии показано, что окисление графита приводит к значительному увеличению дефектности (рост I_D/I_G, уменьшение L_d).

Авторы выражают благодарность м.н.с. УфИХ УФИЦ РАН Р.В. Хасановой за изучение морфологии образцов исследованных углеродных материалов на сканирующем электронном микроскопе и м.н.с. УфИХ УФИЦ РАН А.М. Иониной за регистрацию КР-спектров.

Работа выполнена в рамках Государственного задания по теме НИР УфИХ УФИЦ РАН № 124032600061-3.

Литература

1. Ikram R., Jan B.M., Ahmad W. An overview of industrial scalable production of graphene oxide and

analytical approaches for synthesis and characterization // Journal of Materials Research and Technology. 2020. V. 9. № 5. P. 11587–11610.

2. Корнилов Д.Ю. Оксид графена – новый электродный наноматериал для химических источников тока. РЭНСИТ. 2021. Т. 13. № 1. С. 105–108.

3. Kornilov D.Y., Gubin S.P. Graphene Oxide: Structure, Properties, Synthesis, and Reduction (A Review) // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2020. V. 65. № 13. P. 1965–1976.

4. Danilov M.O. Synthesis, properties, application of graphene oxide and reduced graphene oxide obtained from multi-walled carbon nanotubes // Himia Fizika ta Tehnologija Poverhni. 2016. V. 7. № 1. P. 3–11.

5. Bakhia T., Khamizov R.K., Bavizhev Z.R. Composite graphene-containing porous materials used for electrosorption and capacitive deionisation // Molecules. 2020. V. 20. № 3. P. 320–334.

6. Kuzmina E.V., Chudova N.V., Kolosnitsyn V.S. Effect of Current Density on Specific Characteristics of Negative Electrodes for Lithium-Ion Batteries Based on Heat-Treated Petroleum Coke // Russian Journal of Electrochemistry. 2023. V. 59. № 2. P. 153–161.

7. Efimova O.S., Nikitin A., Panina L.V. Structural Characteristics of Graphene Oxide Films Produced from an Intercalated Graphite Compound // Coke and Chemistry. 2023. V. 66. № 12. P. 622–629.

8. Sun L. Structure and synthesis of graphene oxide // Chinese Journal of Chemical Engineering. 2019. V. 27. № 10. P. 2251–2260.

9. Naik A.K., Samant P.V. Thiourea modulated supercapacitive behavior of reduced graphene oxide // Diamond and Related Materials. 2024. V. 145. № February. P. 111122.

10. Rochman R.A., Wahyuningsih S., Rameilan A.H., Hanif Q.A. Preparation of nitrogen and sulphur Co-doped reduced graphene oxide (rОГ-NS) using N and S heteroatom of thiourea // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2019. V. 509. № 1.

11. Johra F.T., Lee J.W., Jung W.G. Facile and safe graphene preparation on solution based platform // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2014. V. 20. № 5. P. 2883–2887.

12. Lee C.S., Shim S.J., Kim T.H. Scalable preparation of low-defect graphene by urea-assisted liquid-phase shear exfoliation of graphite and its application in doxorubicin analysis // *Nanomaterials*. 2020. V.10. № 2.

13. Zeng F.H., Sim S., Wang Z.-W., Wang F. Synergistic reduction of graphene oxide using vitamin C and urea: Enhanced efficiency and material properties // *PLoS One*. 2025. V.20. № 9. P. e0330990.

14. Ucuncuoglu D., Bektas E., Karakas I.H., Bhuiyan M. R.A., Korucu H. Eco-friendly reduction of graphene oxide using urea: An optimized approach for high-performance rOG // *Materials Science and Engineering: B*. 2025. V. 322. № January.

15. Thommes M., Cychosz K.A. Physical adsorption characterization of nanoporous materials: Progress and challenges // *Adsorption*. 2014. V. 20. № 2–3. P. 233–250.

16. Cançado L.G., Jorio A., Martins Ferreira E.H., Stavale F., Achete C.A., Capaz R.B., Moutinho M.V., Lombardo A.O., Kulmala T.S., Ferrari A.C. Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies // *Nano Letters*. 2011. V. 11. № 8. P. 3190–3196.

17. Ferrari A.C., Basko D.M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene // *Nature Nanotechnology*. 2013. V. 8. № 4.

Reference

1. Ikram R., Jan B.M., Ahmad W. An overview of industrial scalable production of graphene oxide and analytical approaches for synthesis and characterization // *Journal of Materials Research and Technology*. 2020. V. 9. № 5. P. 11587–11610.

2. Kornilov D.Yu. Oksid grafena – novyj elektrodnyj nanomaterial dlja himicheskikh istochnikov toka. RENSIT. 2021. (13) 1. P. 105–108.

3. Kornilov D.Y., Gubin S.P. Graphene Oxide: Structure, Properties, Synthesis, and Reduction (A Review) // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2020. V. 65. № 13. P. 1965–1976.

4. Danilov M.O. Synthesis, properties, application of graphene oxide and reduced graphene oxide obtained from multi-walled carbon nanotubes // *Himia Fizika ta Tehnologija Poverhni*. 2016. V. 7. № 1. P. 3–11.

5. Bakhia T., Khamizov R.K., Bavizhev Z.R. Composite graphene-containing porous materials used for electrosorption and capacitive deionisation // *Molecules*. 2020. V. 20. № 3. P. 320–334.

6. Kuzmina E.V., Chudova N.V., Kolosnitsyn V.S. Effect of Current Density on Specific Charac-

teristics of Negative Electrodes for Lithium-Ion Batteries Based on Heat-Treated Petroleum Coke // *Russian Journal of Electrochemistry*. 2023. V. 59. № 2. P. 153–161.

7. Efimova O.S., Nikitin A., Panina L.V. Structural Characteristics of Graphene Oxide Films Produced from an Intercalated Graphite Compound // *Coke and Chemistry*. 2023. V. 66. № 12. P. 622–629.

8. Sun L. Structure and synthesis of graphene oxide // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2019. V. 27. № 10. P. 2251–2260.

9. Naik A.K., Samant P.V. Thiourea modulated supercapacitive behavior of reduced graphene oxide // *Diamond and Related Materials*. 2024. V. 145. № February. P. 111122.

10. Rochman R.A., Wahyuningsih S., Rameilan A.H., Hanif Q.A. Preparation of nitrogen and sulphur Co-doped reduced graphene oxide (rOG-NS) using N and S heteroatom of thiourea // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019. V. 509. № 1.

11. Johra F.T., Lee J.W., Jung W.G. Facile and safe graphene preparation on solution based platform // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2014. V. 20. № 5. P. 2883–2887.

12. Lee C.S., Shim S.J., Kim T.H. Scalable preparation of low-defect graphene by urea-assisted liquid-phase shear exfoliation of graphite and its application in doxorubicin analysis // *Nanomaterials*. 2020. V. 10. № 2.

13. Zeng F.H., Sim S., Wang Z.-W., Wang F. Synergistic reduction of graphene oxide using vitamin C and urea: Enhanced efficiency and material properties // *PLoS One*. 2025. V. 20. № 9. P. e0330990.

14. Ucuncuoglu D., Bektas E., Karakas I. H., Bhuiyan M. R. A., Korucu H. Eco-friendly reduction of graphene oxide using urea: An optimized approach for high-performance rOG // *Materials Science and Engineering: B*. 2025. V. 322. № January.

15. Thommes M., Cychosz K.A. Physical adsorption characterization of nanoporous materials: Progress and challenges // *Adsorption*. 2014. V. 20. № 2–3. P. 233–250.

16. Cançado L.G., Jorio A., Martins Ferreira E.H., Stavale F., Achete C.A., Capaz R.B., Moutinho M.V.O., Lombardo A., Kulmala T.S., Ferrari A.C. Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies // *Nano Letters*. 2011. V. 11. № 8. P. 3190–3196.

17. Ferrari A.C., Basko D.M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene // *Nature Nanotechnology*. 2013. V. 8. № 4.



THE EFFECT OF GRAPHENE OXIDE REDUCTION CONDITIONS ON ITS PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES

© E.V. Kuzmina, E.R. Gaifullina, A.R. Yusupova, V.S. Kolosnitsyn

Ufa Institute of Chemistry – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre
of the Russian Academy of Sciences,
69, prospect Oktyabrya, 450054, Ufa, Russian Federation

The study investigated the effect of thermochemical and hydrothermal reduction conditions of graphene oxide (GO) on the structure and surface properties of reduced graphene oxides (rGO). Graphene oxide was synthesized from synthetic graphite using a modified Hummers method. GO reduction was carried out using two groups of methods: thermochemical (heating to 180 and 240°C in an autoclave) and hydrothermal (with urea and thiourea at 90 and 180°C). It was found that the reduction conditions significantly affect the specific surface area and porosity of rGO: thermal reduction at 240°C and hydrothermal reduction with urea lead to the greatest increase in the specific surface area (up to 281 and 346 m²/g, respectively), whereas hydrothermal reduction with thiourea slightly decreases the specific surface area ($\approx 12\text{--}21$ m²/g). GO reduction is accompanied by a decrease in oxygen content and a change in pore structure: the formation of a mesoporous dominant (type IV hysteresis loops, H1–H3) and the partial development of an ultramicroporous fraction in samples with the largest surface area. Analysis of Raman spectra revealed an increase in defects during graphite oxidation. This is manifested by a broadening of the D and G bands, the disappearance of the 2D band, an increase in the ID/IG ratio from 0.22 to 0.79, and a decrease in the distance between defects. Graphene oxide reduction has little effect on the microstructure.

Keywords: graphene oxide, reduced graphene oxide, urea, thiourea, hydrothermal reduction, thermal reduction.