

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ЕКОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет природоохоронний

Кафедра загальної та теоретичної фізики

Кваліфікаційна робота бакалавра

на тему: «Новітні технології очистки та захисту довкілля із використанням пінної фракції стабілізованого оксиду графена»

Виконав студент 4 року навчання

групи ТЗ-42і

спеціальності 183 «Технології захисту навколишнього середовища»

Вангелій Денис Олегович

Керівник асистент

Кільян Андрій Миколайович

Консультант д.ф-м. н., професор

Герасимов Олег Іванович

Рецензент д.тех. н. професор

Софронков Олександр Наумович

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ
ОДЕСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ЕКОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет природоохоронний

Кафедра загальної та теоретичної фізики

Рівень вищої освіти бакалавр

Спеціальність Напрямок підготовки 183 «Технології захисту навколишнього середовища»
(шифр і назва)

Освітня програма Технології захисту навколишнього середовища
(назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри загальної та теоретичної фізики,

професор Герасимов О.І.

“05” травня 2021 року

З А В Д А Н Н Я

НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ БАКАЛАВРА

студенту Вангелію Денису Олеговичу

(прізвище, ім'я, по батькові)

- Тема роботи Новітні технології очистки та захисту довкілля із використанням пінної фракції стабілізованого оксиду графена

керівник роботи Кільян Андрій Миколайович асистент

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом закладу вищої освіти від “18” грудня 2020 року
№ 254 – «С»

2.Строк подання студентом роботи 14.06.2021

3. Вихідні дані до роботи _____

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити)

1. Опис ефективності вилучення оксиду графена із радіонуклідів.

2. Опис експериментальної частини

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада Консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
1	Герасимов О.І., д.ф.- м.н. проф.	04.05-10.05.21	
2		11.05-31.05.21	
3		02.06-18.06.21	

7. Дата видачі завдання ____05.05.2021_р. _____

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Термін виконання етапів роботи	Оцінка виконання етапу	
			у %	за 4-х бальною шкалою
1	Огляд базових літературних джерел за темою дипломного проекту	04.05.- 06.05.21	75	добре (4)
2	Узагальнення основних теоретичних положень проекту	07.05.- 10.05.21	75	добре (4)
3	Рубіжна атестація	11-15.05.21р	75	добре (4)
4	Узагальнення отриманих результатів. Оформлення електронної версії роботи. Перевірка на плагіат. Складання протоколу та авторського договору	16.05- 31.05.21	75	добре (4)
		01.06.21		
5	Підготовка паперової версії і презентаційного матеріалу до процедури предзахисту. Внесення коректив. Рецензування роботи. Підготовка до публічного захисту.	02.06- 19.06.21	75	добре (4)
		18.06.2021		
	Інтегральна оцінка виконання етапів календарного плану (як середня по етапам)		75	добре (4)

Студент _____ **Вангелій Д.О.**
(підпис) (прізвище та ініціали)

Керівник роботи _____ **Кільян А.М.**
(підпис) (прізвище та ініціали)

АНОТАЦІЯ

Вангелій Д.О. «Новітні технології очистки та захисту довкілля із використанням пінної фракції стабілізованого оксиду графена»

Актуальність теми. Розвиток атомної енергетики, поширення використання джерел іонізуючого випромінювання в енергетиці та різних галузях виробництва збільшує потенційні ризики радіаційного забруднення навколишнього світу внаслідок радіаційних інцидентів та аварій. Ось чому актуальною стає задача удосконалення методів дезактивації об'єктів, забруднених радіонуклідами, пошуку новітніх технологій дезактивації.

Мета дослідження. Вивчення методів дезактивації, аналіз їх переваг та недоліків, виявлення найбільш перспективних з них.

Об'єкт дослідження. Новітні методи дезактивації

Предмет дослідження. Графен, дезактивація з використанням графену.

Робота містить:

Сторінок – 21

Кількість формул – 2

Кількість рисунків – 5

Таблиць - 2

Літературних посилань – 24

Ключові слова: дезактивація; методи дезактивації; графен; оксид графену

ЗМІСТ

ВСТУП.....	7
1 ЕФЕКТИВНІСТЬ ВИЛУЧЕННЯ ОКСИДУ ГРАФЕНА ІЗ РАДІОНУКЛІДІВ.....	9
2 ЕКСПЕРЕМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	16
ВИСНОВКИ.....	19
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	20

ВСТУП

Обробка стічних вод та забруднених ґрунтових вод, що містить техногенний радіонуклід, є важливе завдання в очищенні ядерних об'єктів. Аварія на АЕС Фукусіма Даїчі в Японії що включила в себе викид радіонуклідів в навколишнє середовище та забруднення води, яке використовується для охолодження ядерного реактора, яка потребує необхідність ефективного очищення забруднених радіонуклідом вода. У держав США та Росії, велика кількість відкладень в ґрунт та ґрунтових вод були забруднені актиноїдами, із за діяльності поліуретану. Орієнтована вартість очистки району, навантаженого ураном, в США приблизно десятки мільярдів доларів. Більше того, багато промислових процесів такі, як видобуток корисних копалин та видобуток нафти, що приносять природний характер радіоактивних матеріалів (ПХРМ) та технологічно вдосконалені природні радіоактивні матеріали (ТВПРМ), яке потім вимагає знезараження. Такі технології знезараження повинні бути недорогими, швидкими, ефективними та екологічно чистими.

Протягом останнього десятиліття інтерес до використання нового вуглецю матеріалів для екологічних застосувань значно зростає. Маутер та Елимелеч розглянули властивості та можливі екологічні застосування вуглецевих наноматеріалів включаючи вуглецеві нанотрубки (ВН), наноалмази, фулерени, графен та інші вуглецеві фази. Серед основних переваг цих наноматеріалів є їх форма, розмір та вільність області поверхні. Беллоні та Співавт описали використання (ВН) в ядерній галузі поводження з відходами. Серед усіх вуглецевих наноматеріалів оксид графена добре вивчений і виявився нетоксичним та біологічно розкладається і може вироблятися навалом у екологічно безпечний спосіб, що робить його придатним матеріалом для екологічних застосувань.

Колоїдні властивості оксид графена роблять його перспективним матеріалом. Амфифільність оксид графена при диспергуванні в рідині демонструє чудові сорбційні здатності. Раніше це було показано, що оксид графена дозволяє ефективно взаємозв'язуватись з Cu (II), Co (II) і Cd (II), Eu (III), органічними розчинниками. Поверхня оксид графена функціоналізується епоксидними, гідроксильними та карбоксильними фрагментами; формування та склад оксид графена був широко вивчений. Фрагменти добре підходять для взаємодії з катіонами та аніонами. У цій роботі, застосування оксид графена для ефективної взаємодії із різноманітними радіонуклідами з водним розчином.

1 ЕФЕКТИВНІСТЬ ВИЛУЧЕННЯ ОКСИДУ ГРАФЕНА ІЗ РАДІОНУКЛІДІВ

Кінетика взаємодії радіонуклідів при рН В3,5 методом оксиду графена представлені на рис.1.1 А.

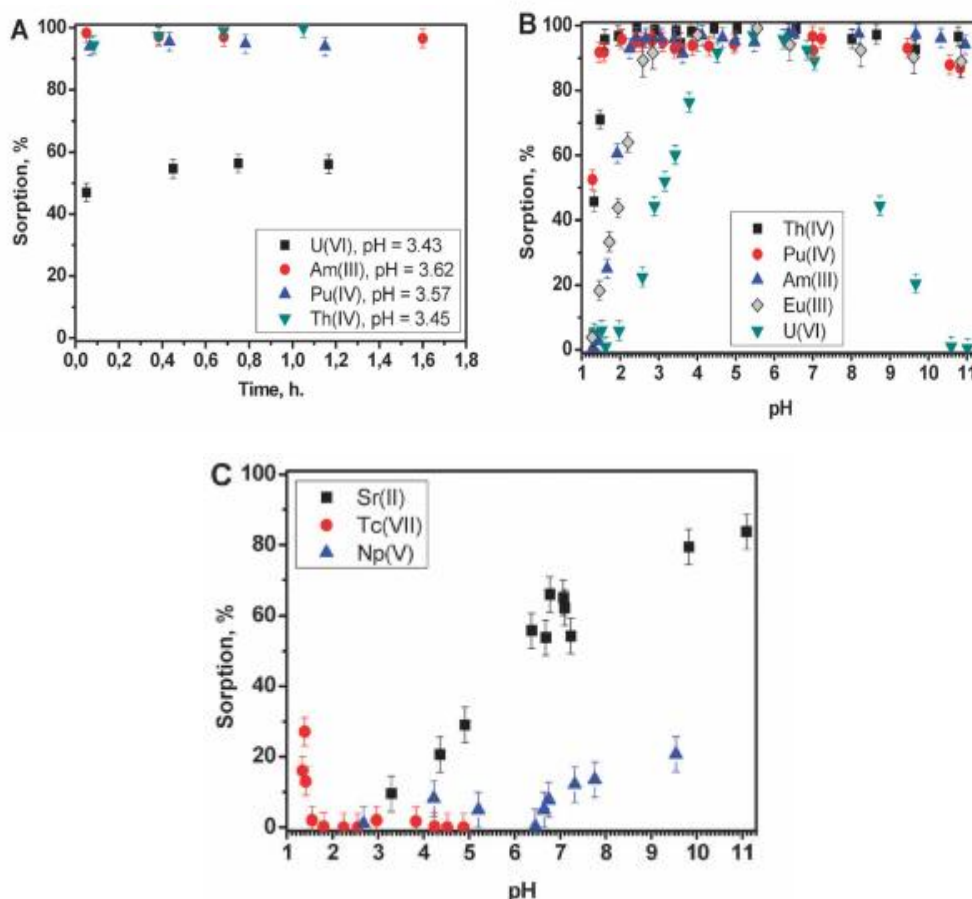


Рис. 1.1 - Взаємодія радіонуклідів методом очистки оксидом графена.

Вказує на стійкий стан були досягнуті протягом 5 хв навіть при дуже низькі концентрації оксид графена ($<0,1 \text{ г L}^{-1}$ за вуглецем). Швидка кінетика сорбції, ймовірно, обумовлена до високодоступної площі поверхні оксид графена та її відсутності внутрішньої поверхні, які зазвичай сприяють повільній кінетиці дифузії при взаємодії катіон-сорбент. Важлива швидка кінетика для практичного застосування оксид графена для видалення катіонних домішок.

На рис. 1.1 В і 1.1 С показано сорбційні краї рН. Усі радіонукліди демонструють типові S-подібні краї рН для катіонів, за винятком Тс, який існує як пертехнетатний аніон, TcO_4^- . Це пояснює його сорбцію при низькому рН, поверхня оксид графена протонувана і позитивно заряджена. Сорбція більшість катіонів є кількісна в широкому діапазоні рН; для повної сорбції Th (IV) та Pu (IV) досягається при рН > 1,5 а для Am (III) та Eu (III) повна сорбція відбувається при рН > 2,3. Це свідчить про те, що оксид графена був би корисним для відновлення забрудненої природної води. Положення сорбції рН край корелює з формальним зарядом катіона. Сорбція U (VI) знижується при високому рН (> 7), можливо, через карбонат U (VI) комплексне утворення.

Подальші експерименти продемонстрували, що оборотність сорбції для Pu (IV) та U (VI) була кількісною, як показано на рис. 1.2.

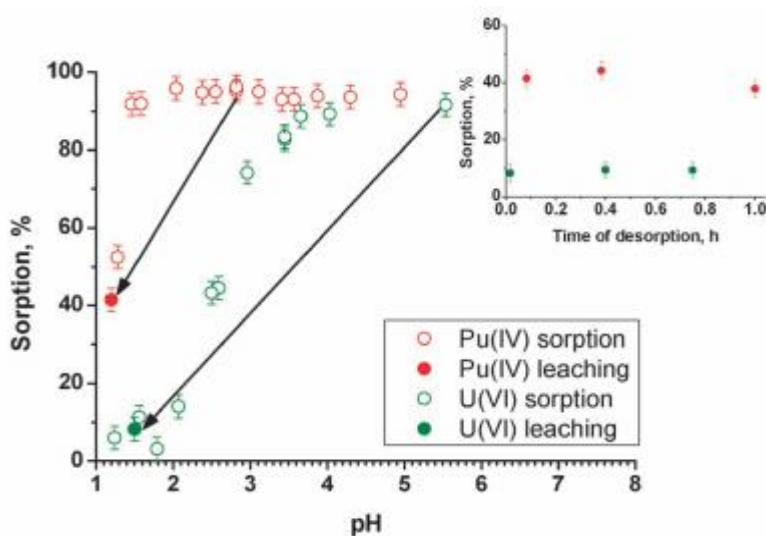


Рис 1.2 - Сорбція та десорбція Pu (IV) та U (VI) на оксид графен. Порожні кола представляють рН-залежність сорбції; суцільні кола представляють десорбцію результати для початкових умов на основі стрілки.

Коли рН було знижено (показано стрілками на рис. 1.2), новий стійкий стан досягався через менше ніж за 10 хв, як показано на вставці. Оксид графена має високу сорбційну здатність, це визначено з ізотерм сорбції показано на рис. 1.3.

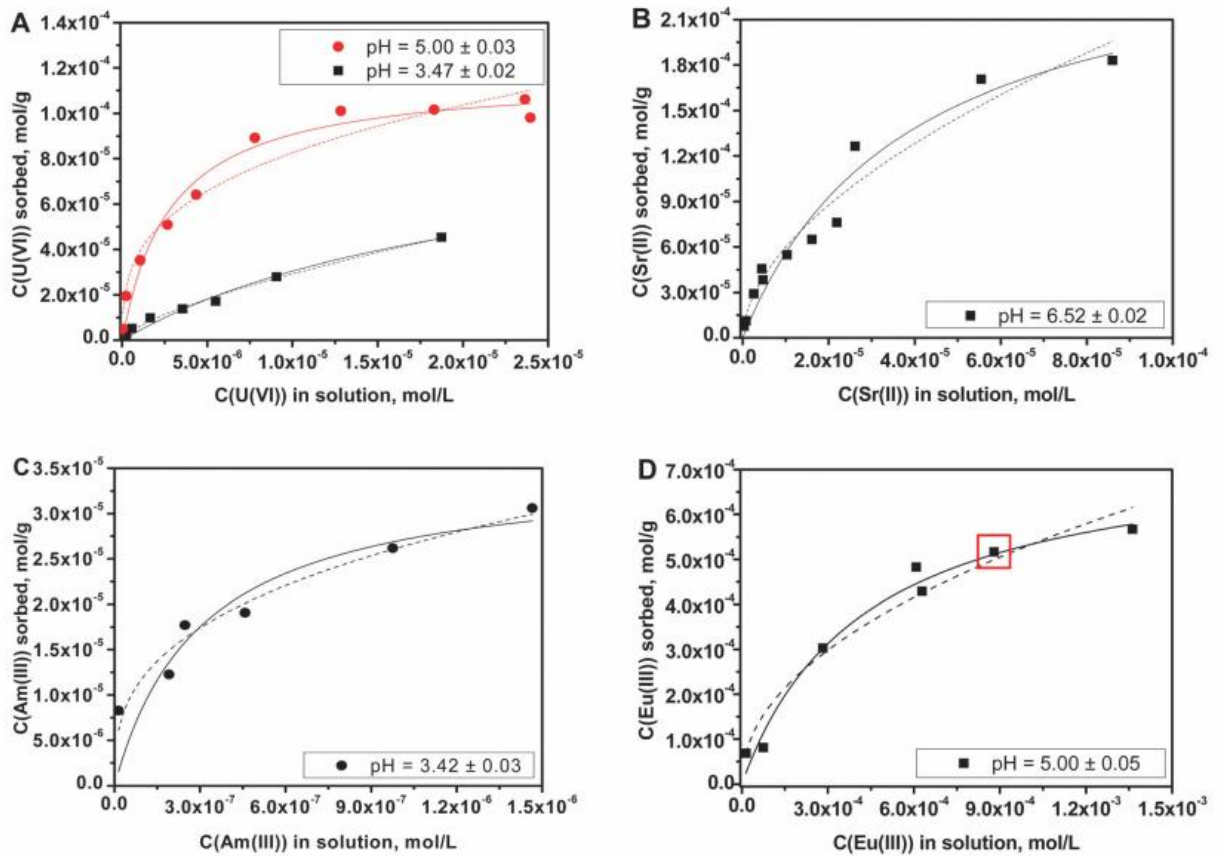


Рис 1.3 Ізотерми сорбції радіонуклідів на оксиду графена.

Навіть при концентрації до $0,038 \text{ г L}^{-1}$, межа насиченості не досягнута.

Сорбція Ленгмюра формалізується (рівняння (1.1)):

$$C_{sorb} = \frac{Q_{\max} K_{La} C_{sol}}{1 + K_{La} C_{sol}} \quad (1.1)$$

а сорбційний формалізм Фрейндліха (рівняння (1.2)):

$$C_{sorb} = K_{Fr} C_{sol}^n \quad (1.2)$$

де C_{sorb} - рівноважна концентрація радіонуклідів адсорбована на оксид графені, C_{sol} - рівноважна концентрація радіонуклідів у водному розчині, Q_{\max} - максимальна сорбція ємності, K_{La} є константою, що представляє силу, з якою розчиняється речовина зв'язана з підкладкою, а K_{Fr} та n є емпіричними коефіцієнтами. У декількох випадках використання формалізму Ленгмюра (рівняння (1.1)) не настільки добре підходить для опису ізотерми як формалізм Фройндліха (рівняння (1.2)). Це стосується Am (III), для яких насиченість сорбцією не досягається під умови експерименту.

Для визначення змін оксид графена після сорбції проводиться вибірка завантаження Eu (III) вивчався за допомогою інфрачервоного (IV) аналізу та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (EDX). Ця модель системи є подібний до раніше описаного.

Спектри EDX (рис. 1. 4 A – D)

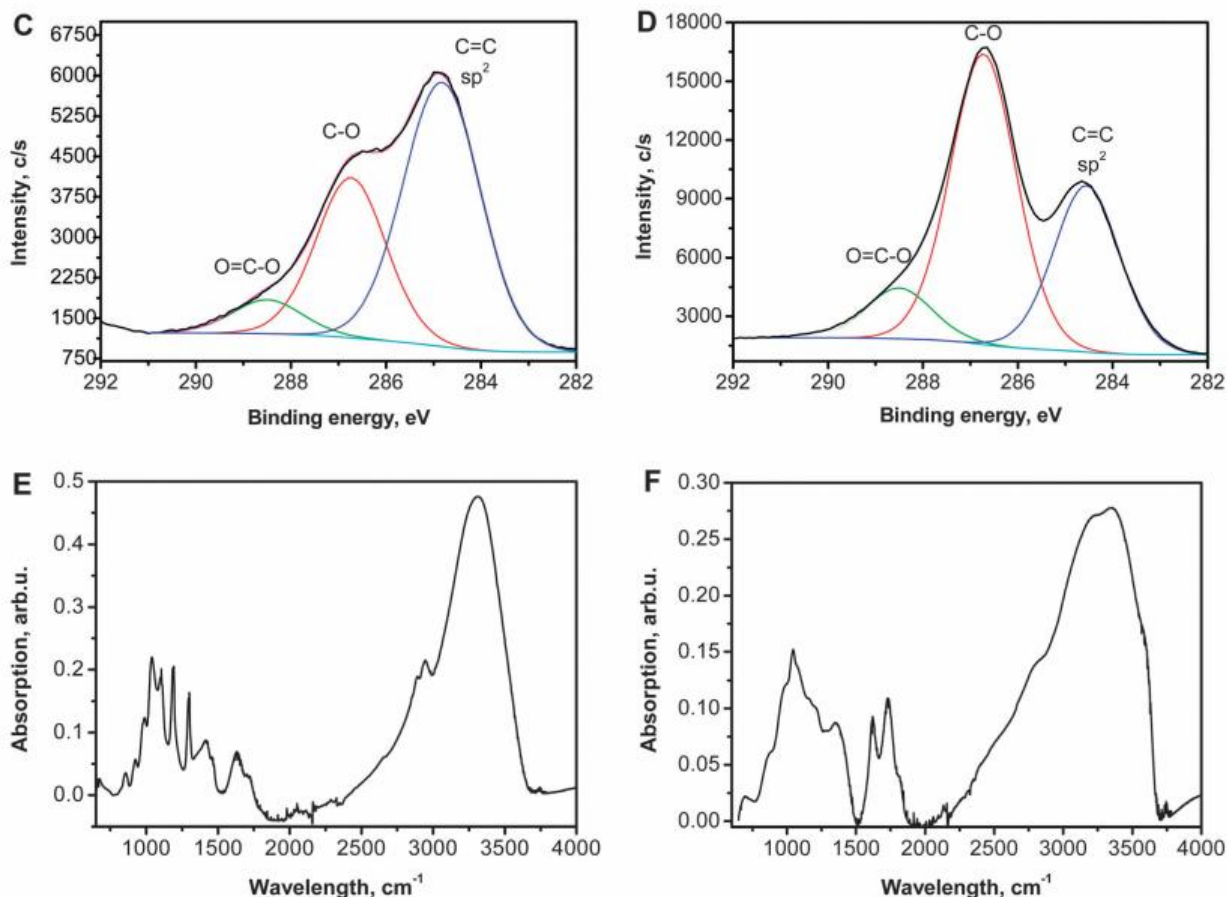


Рис. 1.4 - Спектри оксид графен з і без адсорбації вказують на те, що вміст Eu (III) у зразку становить 1 %.

Хоча вміст Eu (III) близький до нижнього кінця межі виявлення EDX, на оксид графена впливає його присутність; карбоний пік зменшується і C=C sp^2 пік вуглецю зміщується до енергії із збільшенням. Це можна пояснити підвищенням розкладанням (самовідновлення) швидкості сухого оксид графена у присутності адсорбованого Eu, не спостерігалось розкладання суспензії або вологий склад). Цей ефект відомий взаємодіями оксид графена з полівалентними катіонами. 17,25 IR-спектр (рис. 4E – F) показує подібні зміни, за винятком того, що пік карбонілу C=O (1720–1740 cm^{-1}) Eu-містить

зразок та не є добре розкритим достатньо від піку зв'язку C=C, що робить аналіз з використанням пікових зрушень важким ; пік карбоксилу при 2600–2900 cm^{-1} було знижено до межі виявлення при концентрації зразка.

Ароматичний пік у 1790–1850 cm^{-1} також зникає. В той самий час, сильні поглинання при 1150–1210 cm^{-1} та 1270–1320 cm^{-1} з'являються, що нагадують ефірні піки. Низькохвильова частина спектру стала чітко розрізною сукупністю відмінних піків як порівняно з широким континуумом, що перекривається та спостерігається для оксид графена. Одне з пояснень цього полягає в тому, що структурна мінливість оксид графена значно зменшився, що можна пояснити шляхом часткового відновлення та переходу до більш термодинамічного стабільного стану.

Випробувано взаємодію радіонуклідів із розчинами відходів з використанням імітованих рідких ядерних відходів, які містять U (VI) та Pu (IV) разом з Na (I), Ca (II) та різними комплексоутворюючими речовинами, такими у вигляді карбонату, сульфату, ацетату та цитрату (таблиця 1.1 повний список), які можуть потенційно вплинути на сорбцію радіонуклідів.

Таблиця 1.1 – Іони та концентрації комплексоутворюючих речовин

Іон	Концентрація
Na^+	1.500
Ca^{2+}	0.005
NO_3^-	0.806
CH_3COO^-	0.339
$C_2O_4^{2-}$	0.159
SO_4^{2-}	0.014
Cl^-	0.010
CO_3^{2-}	0.005

Порівняно із загальнозживаними очисниками катіонних радіонуклідів такі як гранульоване активоване вугілля, оксид графена демонструє найвищу сорбційну здатність по відношенню до актиноїдів, той факт, що актиноїди утворюють в розчинах сильні комплекси містять сульфатні, цитратні, карбонатні та ацетатні аніони. Порівняно сорбцію різних матеріалів щодо U

(VI) та Pu (IV) Рис. 5А та В. Примітно, навіть для Pu (IV), який утворює сильний комплексів у розчині, сорбція на оксид графена сягала 80%.

При взаємодії імітованого розчину ядерних відходів при оксид графені відбулася коагуляція, що призвело до зорових змін суспензії (рис. 5С).

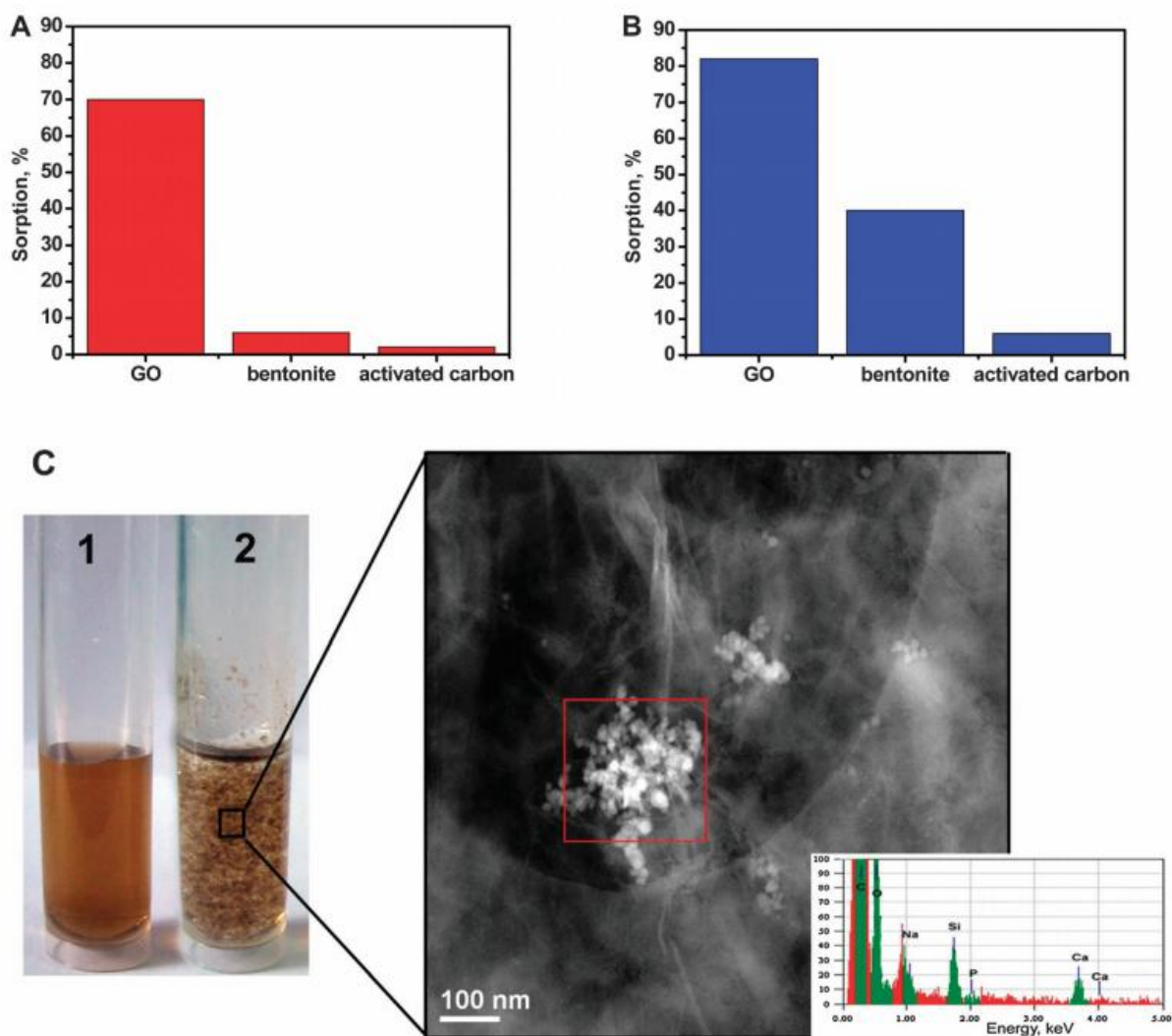


Рис 1.5 Порівняння ефективності сорбції різних матеріалів разом із коагуляційними властивостями розчинів оксид графена, що містять U (IV) та Pu (IV) та інші комплексоутворювачі. Видалення U (VI) та (B) Pu (IV) із імітованих рідких ядерних відходів оксид графена та іншими сорбентами при однаковій масі концентрація. Коагуляція оксид графена в імітованому розчині ядерних відходів: зліва: 1, початкова суспензія оксид графена, коагуляція оксид графена; праворуч - зображення STEM та відповідний спектр EDX.

Виділений розділ на зображенні STEM показує утворення наночастинок агрегатів, що містять катіони, з імітованих розчин ядерних відходів.

Таблиця 1.2 Критична концентрація коагуляції оксид графена з різними катіонами.

Критична концентрація коагуляції (М)		
Катіон	pH 3	pH 7
Na^+	>1	$4 \cdot 10^{-1}$
Ca^{2+}	$7 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Eu^{3+}	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$

Скануючий електрон передачі мікроскоп (STEM) зображення осаду оксид графена з катіонами та відповідний енергетично-дисперсійний рентгенівський спектр (EDX) представлені на рис. 5С. Це узгоджується з попередні спостереження, що додавання таких катіонів призводить до коагуляція оксид графена.

Критична концентрація коагуляції (ССС) оксид графена визначали з різними катіонами. У таблиці 2 наведено дані ССС для Na^+ , Ca^{2+} і Eu^{3+} при двох значеннях рН, рН 3 і 7. ССС був різний для досліджуваних катіонів і корелює з катіонним зарядом. РН також впливає на ССС. Коагуляція зумовлена сорбцією механізм, а за сорбцією, ймовірно, відбувається формування мостів між різними листами ГО, тим самим викликаючи коагуляцію. Це пояснює відсутність залежності рН для ССС Eu (III); в обидва значення рН сорбція Eu (III) є кількісною (рис. 1В).

2 ЕКСПЕРЕМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Оксид графена готували із застосуванням вдосконаленого методу Хаммера Графіт із великими пластівцями (10,00 г, Sigma-Aldrich, CAS 7782-42-5, LOT 332461-2,5 кг, партія № 13802EH) був призупинений у 9:1 суміші сірчаній та фосфорній кислот (400 мл), а потім додали перманганат калію (50,00 г, 0,3159 моль) невеликими порціями протягом 24 годин. Через 5 днів суспензія була загашена льодом (1 кг), а залишковий перманганат була відновлена H_2O_2 (30% водний розчин, ~3 мл) до суспензії стали жовтими. Продукт виділяли центрифугуванням при **319g**, протягом 90 хв (Sorvall T1, ThermoFisher Scientific) та згодом промивають 10% HCl та водою. Виділили жовто-коричневу водну суспензію (190,0 г), що відповідає до 10 г сухого продукту. Для гравіметричного аналізу 50 мл основної продукції відокремлювали від основної партії, промивали, як описано вище і зменшеним надлишком N_2H_4 . Важливо зазначити, що процес виділення продукту дав значну кількість забруднених органічних розчинників, які можна розглянути як екологічно небезпечним. Однак цей процес може бути змінено або опущено в промисловій процедурі і використовується тут лише для того, щоб дозволити характеристику вихідного матеріалу за видалення води та марганцю II – IV оксидів.

Сорбційні експерименти проводились у пластикових флаконах для яких сорбція на стінках флакона була незначною в експериментальних умовах. У сорбційних експериментах розчини нітратів радіонуклідів (кожен радіонуклідний експеримент проводили окремо) додавали до суспензії оксид графена, а потім рН вимірювали за допомогою комбінованого рН скла електрод (InLab Expert Pro, Mettler Toledo) та відрегульований додавання невеликої кількості розведеного $HClO_4$ або $NaOH$. Після врівноваження

суспензії оксид графена центрифугували при протягом 20 хв (Allegra 64R, Beckman Coulter) для відділення радіонуклідів, сорбованих на оксид графена. Сорбцію розраховували з різницею між початковою активністю радіонуклідів і що вимірюється в розчині після вирівнювання. Початкова загальна концентрація радіонуклідів у кінетичних експериментах і випробування на рН-залежність становили $2.15 \cdot 10^{-7}$ М для ^{233}U (VI), $1.17 \cdot 10^{-9}$ М для ^{239}Pu (IV), $5.89 \cdot 10^{-14}$ М для ^{234}Th (IV), $3.94 \cdot 10^{-10}$ М для ^{241}Am (III), $3.43 \cdot 10^{-12}$ М для ^{152}Eu (III), $3.77 \cdot 10^{-7}$ М для ^{237}Np (V), $1.91 \cdot 10^{-7}$ М для ^{95m}Tc (VII) та $1.24 \cdot 10^{-7}$ М для ^{90}Sr (II). Концентрація оксид графена суспензія становила 0,077 г в 0,01 М NaClO_4 . У всіх випадках загальна концентрація іонів була набагато менше розчинності межі та співвідношення оксид графена / радіонукліди відповідають дуже високим недостатнім насиченням сорбції оксид графена.

XPS проводили на РНІ Quantera XPS з джерелом Al. Для TGA використовувався TGA Q50 (TA Instruments); ~10 мг гомогенізований зразок досліджували. Температура була збільшували зі швидкістю $20^\circ\text{C} \text{ хв}^{-1}$ до 150°C , утримували при 150°C протягом 1 год, а потім температуру підвищували зі швидкістю $10^\circ\text{C} \text{ хв}^{-1}$. Аналіз FTIR проводили в геометрії відбиття з використанням зразків інфрачервоного мікроскопа Nicolet FTIR для FTIR, Raman та XPS виливали краплями на скляні підкладки та сушили у вакуумі протягом 48 год для утворення відокремленого окремо стоячого графен-оксидного паперу. Щоб простежити зміни, що відбуваються з оксид графеном при взаємодії з катіонами зразок урівноважили Eu (III), щоб підготувати його до іспитів на IR та XPS. Експериментальні умови були подібними до тих, що описані для експериментів із ізотермою, використовуючи 0,38 г суспензії L^{-1} оксид графена у воді. Концентрація гравітаметричним аналізом джерела було визначено, що Eu становить 1 мМ

Сіль EuCl_2 (Aldrich, CAS 13759-92-7), яку сушили SOCl_2 та згодом сушать під вакуумом.

Для демонстрації ефективності оксид графена порівняно з іншими сорбентами для видалення радіонуклідів, проводились експерименти з імітованими рідкими ядерними відходами, що містять високі концентрації комплексоутворювачів. Концентрації актинідів дорівнювало $8 \cdot 10^{-8}$ М для ^{233}U (VI) та $3 \cdot 10^{-9}$ М за ^{239}Pu (IV). Концентрація сорбенту становила 0,5 г оксид графена, комерційний бентоніт (ДК ``Хакасійський бентоніт'', Росія) та гранульоване активоване вугілля (Sigma-Aldrich). Для HRTEM, агрегати оксид графена осідали на сітку TEM з вуглецевим покриттям і аналізували за допомогою HRTEM (JEOL-2100F) при прискорювальній напрузі 200 кВ. Аналіз EDX проводили за допомогою JED-2300 аналізатор. ССС визначали додаванням аликвот розчини з катіонами, тобто Na^+ , Ca^{2+} та Eu^{3+} , до суспензії оксид графена.

ВИСНОВКИ

Тут ми показали ефективність оксиду графену для швидкого видалення деяких найбільш токсичних та радіоактивних довгожителів, створені людиною, радіонукліди із забрудненої води, навіть із кислих розчинів ($\text{pH} < 2$). Взаємодія оксид графена з актиноїдами, включаючи Am (III), Th (IV), Pu (IV), Np (V), U (VI) та типові, досліджували продукти поділу Sr (II), Eu (III) та Tc (VII), а також їх кінетику сорбції. Катіон / оксид графенова коагуляція відбувається з утворенням наночастинок агрегатів листків оксид графена, сприяючи їх видалення. Оксид графена є набагато ефективнішим у видаленні елементів трансурану з імітованих ядерних відходів розчини, ніж інші звичайно використовувані сорбенти, такі як бентонітові глини та активоване вугілля. Ці результати вказують на просту методологію для зменшення серйозності забруднення ядерних відходів, тим самим ведуть до ефективних заходів з оздоровлення навколишнього середовища.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. National Research Council, Ground Water and Soil Cleanup, National Academy Press, Washington, D.C., 1999
2. Special Fukushima Review session. Goldschmidt 2011 Earth, Life and Fire, Prague, Czech Republic, August 14–19 (abstract published in Mineral Magazine 2011, 75(3))
3. J. A. MacDonald, *Environment. Sci. Technol.*, 1999, 33, 314–319.
4. M. S. Mauter and M. Elimelech, *Environ. Sci. Technol.*, 2008, 42, 5843–5859.
5. F. Belloni, C. Kutahyali, C. C. Rondinella, P. Carbol, T. Wiss and A. Mangione, *Environ. Sci. Technol.*, 2009, 43, 1250–1255.
6. X. Zhang, J. Yin, C. Peng, W. Hu, Z. Zhu, W. Li, C. Fan and
7. Q. Huang, *Carbon*, 2011, 49, 986–995.
8. Y. Changa, S.-T. Yanga, J.-H. Liu, E. Donga, Y. Wanga, A. Caoa, Y. Liu and H. Wanga, *Toxicol. Lett.*, 2011, 200, 201–210.
9. O. Akhavan and E. Ghaderi, *ACS Nano*, 2010, 4, 5731–5736. C. Salas, Z. Sun, A. Luttge and J. M. Tour, *ACS Nano*, 2010, 4, 4852–4856.
10. D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu and J. M. Tour, *ACS Nano*, 2010, 4, 4806–4814.
11. B. C. Brodie, *Proc. R. Soc. London*, 1859, 10, 249–259. Z. Sun, D. K. James and J. M. Tour, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2011, 2, 2425–2432.
12. S. Stankovich, R. D. Piner, X. Chen, N. Wu, S. T. Nguyen and R. S. Ruoff, *J. Mater. Chem.*, 2006, 16, 155–158.
13. D. V. Kosynkin, G. Ceriotti, K. C. Wilson, J. R. Lomeda, J. T. Scorsone, A. D. Patel, J. E. Friedheim and J. M. Tour, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, 4, 222–227.
14. N. Behabtu, J. R. Lomeda, M. J. Green, A. L. Higginbotham, A. Sinitskii, D. V. Kosynkin, D. Tsentalovich, A. N. G. ParraVasquez, J. Schmidt and E. Kesselman, et al., *Nat. Nanotechnol.*, 2010, 5, 406–411.

15. S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen and R. S. Ruoff, *Nature*, 2006, 442, 282–286.
16. S. Yang, Y. Chang, H. Wang, G. Liu, S. Chen, Y. Wang, Y. Liu and A. Cao, *J. Colloid Interface Sci.*, 2010, 351, 122–127.
17. G. Zhao, J. Li, X. Ren, C. Chen and X. Wang, *Environ. Sci. Technol.*, 2011, 45, 10454–10462.
18. Y. Sun, Q. Wang, C. Chen, X. Tan and X. Wang, *Environ. Sci. Technol.*, 2012, 46, 6020–6027.
19. K. Zhang, V. Dwivedi, C. Chi and J. Wu, *J. Hazard. Mater.*, 2010, 182, 162–168.
20. F. Barroso-Bujans, S. Cerveny and A. Alegria, *Carbon*, 2010, 48, 3277–3286.
21. A. Dimiev, D. V. Kosynkin, L. B. Alemany, P. Chaguine and J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 2815–2822. R. Murphy, J. Lenhart and B. Honeyman, *Colloids Surf., A*, 1999, 157, 47–62.
22. D. M. Sherman, C. L. Peacock and C. G. Hubbard, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2008, 72, 298–310.
23. P. Kundu, C. Nethravathi, P. A. Deshpande, M. Rajamathi, G. Madras and N. Ravishankar, *Chem. Mater.*, 2011, 23, 2772–2780.
24. X. Jiang, Y. Ma, J. Li, Q. Fan and W. Huang, *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114, 22462–22465.