

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ЕКОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Природоохоронний факультет
Кафедра загальної та теоретичної фізики

Кваліфікаційна робота магістра

на тему: Новітні технології дезактивації великомасштабних забруднень радіонуклідами та важкими металами із використанням пінної фракції полімер-стабілізованого оксиду графену

Виконав студент групи МТЗ-20
спеціальності 183 «Технології захисту
навколишнього середовища»
Павленко Юрій Сергійович

Керівник д.ф-м. н., професор
Герасимов Олег Іванович
Рецензент д.т.н. професор
Софронков Олександр Наумович

Одеса 2021

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ЕКОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет природоохоронний
Кафедра загальної та теоретичної фізики
Рівень вищої освіти магістр
Спеціальність 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.**

“28” жовтня 2021 року

**З А В Д А Н Н Я
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ МАГІСТРА**

студенту Павленко Юрію Сергійовичу
(прізвище, ім'я, по батькові)

- Тема роботи Новітні технології дезактивації великомасштабних забруднень радіонуклідами та важкими металами із використанням пінної фракції полімер-стабілізованого оксиду графену

керівник роботи Герасимов Олег Іванович д.ф-м.н, проф.
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом закладу вищої освіти від “18” жовтня 2021 року

№ – «216»_С_

- Строк подання студентом роботи 17.12.21
- Вихідні дані до роботи _____

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

1. Існуючі способи дезактивації об'єктів, забруднених радіонуклідами. Сучасний стан. Недоліки і переваги різних методів дезактивації.

2. Опис структури та властивості графену

3. Технології дезактивації із застосуванням оксиду графена

5. Перелік графічного матеріалу (з точним значенням обов'язкових креслень): Таблиця 1.1 - Порівняльна таблиця основних забруднюючих речовин. Таблиця 1.2 – Основні способи дезактивації. Рис. 2.1 - Графен, графіт, вуглецева нанотрубка, фулерен. Рис. 2.2 - Гексагональна структура графенового шару. (а) – базальна площа; типи країв графенового листа: край крісло (б) та край зигзаг (в). Рис. 2.3 - Хімічний метод отримання графену. Рис. 2.4 - Структурна модель оксиду графену з різними функціональними групами (А-епоксидними, В-гідроксильними, С-карбоксільними). Рис. 2.5. - Зразок губчастої матерії на основі оксиду графену, що утримується пелюстками квітки. Рис. 2.6 - Основні етапи синтезу графенової піни і полімерного композиту на її основі. PMMA - поліметилметакрилат, PDMS - полідиметилсилоксан. Рис. 2.7 - Пенографен можна потримати в руках. Розміри цієї платівки складають 17 x 22 см². Рис. 2.8 - Композит графену/поліметилметакрилату. Рис. 3.1 - Синтез оксиду графена за модифікованим методом Хаммера. (а) Холодна стадія (чорнувато-зелена), (б) Середня стадія (коричнева), (с) гаряча стадія (золотисто-жовті частинки ГО), (d) зображення ГО за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії (ЕМ) та (е) Сканування електронна мікроскопія (СЕМ) зображення ГО. Рис. 3.2 - Коефіцієнт поглинання оксида графена. Рис 4.1 – Електричне осадження іонів урану при використанні графенової піни .Рис 4.1. - Поліанілін

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
	Немає		

7. Дата видачі завдання 28.10.2021

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

п/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Термін виконання етапів роботи	Оцінка виконання етапу	
			у %	за 4-х бальною шкалою
	Огляд базових літературних джерел за темою дипломного проекту	28.10.21- 08.11.21	85	4 (добре)
	Узагальнення основних теоретичних положень проекту	09.11.21- 21.11.21	85	4 (добре)
	Рубіжна атестація	22 – 26.11.21 р.	85	4 (добре)
	Узагальнення отриманих результатів. Оформлення електронної версії роботи. Перевірка на плагіат. Складання протоколу та авторського договору	27.11.21- 06.12.21	85	4 (добре)
	Підготовка паперової версії і презентаційного матеріалу до процедури предзахисту. Внесення коректив. Рецензування роботи. Підготовка до публічного захисту.	07.12.21- 16.12.21	85	4 (добре)
	Інтегральна оцінка виконання етапів календарного плану (як середня по етапам)		85	4 (добре)

Студент _____ **Павленко Ю.С.**
(підпис) (прізвище та ініціали)

Керівник роботи _____ **Герасимов О.І.**
(підпис) (прізвище та ініціали)

АНОТАЦІЯ

Павленко Ю.С. «Новітні технології дезактивації великомасштабних забруднень радіонуклідами та важкими металами із використанням пінної фракції полімер-стабілізованого оксиду графену»

Актуальність теми. Розвиток атомної енергетики, поширення використання джерел іонізуючого випромінювання в енергетиці та різних галузях виробництва підвищує ризики 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

Задачі дослідження:

- розглянути існуючі методи дезактивації;
- проаналізувати переваги та недоліки існуючих методів дезактивації;
- розглянути властивості графену та його оксиду у сенсі можливості використання для дезактивації забруднених радіонуклідами об'єктів;
- розробити теоретичну модель технології використання полімер стабілізованого оксиду графену, зокрема у пінних фракціях, для задач дезактивації.

Робота містить:

Сторінок – 61

Таблиць - 2

Рисунків - 12

Літературних посилань – 38

Ключові слова: дезактивація, методи дезактивації, графен, полімер-стабілізований оксид графена, пінна фракція графена, радіонукліди, метод Хаммера

SUMMARY

Pavlenko Y.S. "The latest technologies for decontamination of large-scale contamination with radionuclides and heavy metals using the foam fraction of polymer-stabilized graphene oxide"

Actuality of theme. The development of nuclear energy, the proliferation of ionizing radiation sources in energy and various industries increases the risks increases the potential risks of radiation pollution due to radiation incidents and accidents. That is why the task of improving the methods of decontamination of objects contaminated with radionuclides, the search for the latest decontamination technologies is becoming urgent.

Purpose of the study. Study of decontamination methods, analysis of their advantages and disadvantages, identification of the most promising of them.

Object of study. The latest methods of decontamination

Research objectives:

- consider existing methods of decontamination;
- analyze the advantages and disadvantages of existing methods of decontamination;
- consider the properties of graphene and its oxide in terms of the possibility of use for decontamination of radionuclide-contaminated objects;
- to develop a theoretical model of the technology of using stabilized graphene oxide polymer, in particular in foam fractions, for decontamination problems.

The work contains:

Pages – 61

Tables - 2

Figures - 12

Literary references - 38

Keywords: decontamination, decontamination methods, graphene, polymeric graphene oxide, graphene foam, radionuclides, Hammer's method.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	10
1 ОСНОВНІ СПОСОБИ ДЕЗАКТИВАЦІЇ.....	11
1.1 Джерела радіоактивних забруднень.....	11
1.2 Деактивація. Класифікація методів деактивації.....	14
2 СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ГРАФЕНУ.....	22
2.1 Властивості графену.....	24
2.2 Методи отримання графену.....	27
2.3 Застосування графену.....	30
2.4 Оксид графену. Структура оксиду графену.....	35
2.5 Піна з графену	41
3 ПОТЕНЦІАЛ ОКСИДУ ГРАФЕНУ ЯК АДСОРБЕНТУ РАДІОНУКЛІДІВ ДЛЯ ВІДНОВЛЕННЯ ДОВКІЛЛЯ ПІСЛЯ КАТАСТРОФИ НА ФУКУСІМІ.....	44
4 ТЕХНОЛОГІЇ ДЕЗАКТИВАЦІЇ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ ОКСИДУ ГРАФЕНА.....	50
ВИСНОВКИ.....	57
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ.....	58

ВСТУП

Одним із найважливіших завдань сучасної ядерної енергетики є розробка недорогих, простих, ефективних та екологічно чистих технологій вилучення радіонуклідів із водних розчинів різного складу. Останнім часом велика увага приділяється можливому використанню перспективних вуглецевих наноматеріалів.

Оксид графена має відповідні фізико-хімічні властивості для цих цілей: розвиненою вільною поверхнею, що повинно визначати високу сорбційну ємність та швидку кінетику взаємодії, хімічною та радіаційною стійкістю, можливістю модифікації поверхні шляхом пришивки різних функціональних груп. Графен є атомарним шар графіту, в якому атоми вуглецю знаходяться в sp^2 -гібридизованому стані. Графен є унікальним 2D матеріалом – він має чудові механічні, термічними та електронними властивостями. Оксид графену є окисленим шаром графену. Оскільки структура графена при окисленні порушується через присутність кисневих груп, це значно погіршує вищеперелічені перспективні властивості, однак для завдань сорбційного вилучення катіонів оксид графену набуває високого потенціалу, оскільки має мінімальну вагу і максимальною доступною поверхнею, збагаченою кисень-містять групами. Залишковий вміст α -випромінюючих радіонуклідів у рідких радіоактивних відходах (ЖРВ), що підлягають засклінню, регламентується, оскільки їхня присутність значно впливає на властивості стекол при їх тимчасове зберігання та постійне поховання. Отже, удосконалення та розробка методів дезактивації забруднених радіонуклідами об'єктів за допомогою оксиду графена є актуальною задачею забезпечення довкілля.

1 ОСНОВНІ СПОСОБИ ДЕЗАКТИВАЦІЇ

1.1 Джерела радіоактивних забруднень

При експлуатації атомних електростанцій, дослідницьких реакторів, кораблів та суден з ядерними транспортними установками, підприємств ядерного паливного циклу, видобутку та переробці природних копалин (нафти, газу, кольорових металів), а також при переробці радіоактивних відходів та відпрацьованого ядерного палива відбувається забруднення обладнання, приміщень та засобів індивідуального захисту персоналу радіоактивними ізотопами в різній хімічній формі та агрегатному стані.

Радіоактивні забруднення класифікують на первинні, вторинні та багаторазові [1]. Первинні забруднення викликані радіоактивними речовинами, які утворилися в процесі аварії, виробничої діяльності, вибухів ядерних боєприпасів. Вторинні радіоактивні забруднення визначаються переходом радіоактивності із забруднених об'єктів на чисті. Один і той самий об'єкт може за рахунок вторинних процесів забруднюватися кілька разів. У умовах вторинні забруднення стають багаторазовими. Найбільш небезпечне джерело забруднення – викиди радіоактивних речовин в атмосферу та поширення цих викидів у вигляді аерозольного хмари. Крім аерозольного, можливе контактне радіоактивне забруднення, яке відбувається в результаті зіткнення різних поверхонь об'єктів з рідким або твердим середовищем, що містить радіонукліди.

Усі джерела радіоактивного забруднення поділяються на 2 групи: природні та антропогенні. Перші виникають у природному середовищі без участі людини, а другі — внаслідок його активної промислової та наукової діяльності.

Природні джерела радіоактивного забруднення

До причин природного радіоактивного забруднення відносяться космічне випромінювання та утворення радіоізоотопів у земній корі. Природні радіонукліди поділяють на 4 групи: довгоживучі, короткоживучі, що не утворюють родин, які утворюються в результаті взаємодії космічних частинок з атомними ядрами. Найбільший внесок у природне радіоактивне забруднення робить розсіювання радіоізоотопів з гірських порід, збагачених ураном, торієм і радоном. До гарячих точок відносяться пляжі Гуарапарі в Бразилії та південно-західному узбережжі Індії через високий вміст торію в пісках. Підвищена радіація також відзначається у деяких районах Франції, Нігерії, Мадагаскару та Росії (Зауралля, Камчатка, Північний Схід, Західний Сибір). Найбільшу небезпеку становить радон та його дочірні продукти напіврозпаду. На нього припадає понад 50% сумарної дози опромінення. Він здатний мігрувати на значні відстані, широко поширений і має високу проникаючу здатність. Не має характерного запаху чи кольору, що ускладнює його ідентифікацію без спеціальних приладів [2].

Антропогенні джерела радіоактивного забруднення

Основна частка забруднення посідає антропогенні джерела. До них належать атомна та теплова промисловість, ядерні полігони, техногенні аварії, а також медицина та наука.

Радіоактивні відходи атомної промисловості

У процесі переробки та збагачення уранових руд через вентиляційні системи підприємств атомної промисловості повітря надходять радіоактивні аерозолі, що містять ізоотопи ксенону, стронцію, цезію і криптону. Можливі викиди невеликої кількості продуктів корозії ядерного реактора, а також уламків поділу ядер урану, магнію та цезію. Однак при справній роботі АЕС у порівнянні з іншими галузями промисловості атмосферні радіоактивні викиди незначні. Виробничо-промислові стічні води з підвищеною

концентрацією деяких ізотопів утворюються на заводах з одержання металевого урану та радіохімічних виробництвах. Частина відходів підприємств викидається у вигляді газів та аерозолів: радон, торон, йод та аерозольний конденсат. Для виявлення радіоактивних елементів регулярно проводяться паркани проб повітря, ґрунту та води в районі розташування радіоактивного об'єкта, а також вимірювання радіоактивного випромінювання [3].

Теплові електростанції

Найбільшу радіаційну небезпеку несуть теплові електростанції, які внаслідок спалювання палива викидають у довкілля радіонукліди, збагачені ураном та торієм. При згорянні більшість мінеральної фракції вугілля, спрямованої з вуглесносу, утворює склоподібний зольний залишок. Частина "летючої" золи не вловлюється фільтрами і виноситься в атмосферу трубами електростанції. В результаті навколишнє повітря забруднюється твердими радіоактивними частинками. Крім радіонуклідів, зольні фракції містять важкі метали та мікроелементи: свинець, ртуть, ванадій, залізо.

Основні забруднюючі радіоактивні речовини

Радіоактивне забруднення передбачає викиди компонентів, що забруднюють довкілля. Кожен радіонуклід характеризується періодом напіврозпаду. Це термін, після якого елемент втратить радіоактивні властивості (таблиця 1.1) [3].

Таблиця 1.1 - Порівняльна таблиця основних забруднюючих речовин

Найменування	Період напіврозпаду	Основні джерела
¹³¹ Йод	8 діб	Ядерні випробування
⁹⁰ Стронцій	28,8 року	Викиди АЕС,

		ядерні вибухи
¹³⁷ Цезій	30 років	Ядерні випробування, техногенні аварії АЕС
⁶⁰ Кобальт	5,3 роки	Медицина та наука
²⁴¹ Америцій	433 року	Атомна промисловість

1.2 Дезактивація. Класифікація методів дезактивації

Внаслідок діяльності паливно-енергетичного комплексу (нафтовидобувні підприємства) та підприємств атомної промисловості виникає радіоактивне забруднення, у тому числі поверхневе. Джерелом радіоактивного забруднення при видобуванні нафти/газу є природні радіонукліди ²²⁶Ra, ²³²Th та продукти їх розпаду. В атомній галузі радіоактивне забруднення – результат експлуатації ядерних установок, обігу з відпрацьованим ядерним паливом та радіоактивними відходами, і в основному зумовлено такими радіонуклідами, як: ізотопи урану, ізотопи плутонію, ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, ⁶⁰Co. Характер поверхневого радіоактивного забруднення визначається такими факторами: 1) природою поверхні; 2) радіоактивним середовищем, що контактує з поверхнею; 3) станом поверхні та якістю її обробки; 4) хімічними властивостями та станом радіонуклідів; 5) концентрацією радіоактивної речовини; 6) фізико-хімічними умовами контакту. Радіоактивне забруднення утримується на поверхні матеріалів внаслідок дії сил адгезії та різних процесів сорбції: фізичної адсорбції, іонного обміну або інших видів хімосорбції, а також абсорбції. Природно, що внесок тих чи інших процесів, відповідальних за фіксацію радіоактивних забруднень, визначається як природою матеріалу

та станом його поверхні, так і видом забруднень. Слід зазначити, що поверхнєве радіоактивне забруднення є значним фактором радіаційного впливу на персонал під час проведення робіт з використанням відкритих джерел іонізуючого випромінювання. Тому для виключення додаткових джерел опромінення персоналу, утворення радіоактивних аерозолів та рознесення радіоактивних забруднень необхідно своєчасно проводити дезактивацію обладнання, засобів індивідуального захисту та інших забруднених радіоактивними речовинами поверхонь.

Дезактивація обладнання сприяє значному зменшенню ймовірності надходження радіоактивних речовин в організм людини через органи дихання, шлунково-кишковий тракт та шкірні покриви, а також знижує дозові навантаження персоналу, зайнятого в умовах впливу джерел іонізуючого випромінювання. Утворенню радіоактивних забруднень та дезактивації його присвячено велику кількість робіт. Таким чином, дезактивація є обов'язковою умовою забезпечення радіаційної безпеки. Своєчасна та ефективна дезактивація має велике економічне значення, оскільки дозволяє підвищити продуктивність праці та значно зменшити обсяг необхідних демонтажних робіт, кількість матеріалів та обладнання, що направляються на поховання як радіоактивні відходи.

Реалізація будь-якого способу дезактивації здійснюється на дві стадії.

Перша стадія процесу дезактивації полягає у подоланні зв'язку між радіоактивною речовиною (молекули, іони, радіоактивні частинки) і поверхнею об'єкта, що обробляється.

Друга стадія включає транспортування радіоактивної речовини з оброблюваної поверхні забрудненого об'єкту. Якщо друга стадія здійснюється над повною мірою, відбувається осідання радіоактивних речовин із відпрацьованого середовища назад на поверхню та повторне забруднення поверхні вже в процесі дезактивації.

У разі глибинного забруднення дезактивація полягає не тільки у подоланні зв'язку між носіями радіоактивних забруднень і поверхнею, а й у міграції цих забруднень із глибини матеріалу на поверхню й у подальшому видаленні їх із поверхні. Розмежування всього процесу дезактивації на дві стадії дає змогу обґрунтувати параметри, що характеризують конкретний спосіб дезактивації.

До таких параметрів відносяться: склад розчинів, що дезактивують, норма їх витрати на одиницю поверхні, умови застосування дезактивуючих середовищ (швидкість обробки, тиск та ін.) [4]. Внаслідок того, що забруднення бувають різними за природою радіоактивних ізотопів, виду їх сполук та рівнем створюваної ними активності, а також внаслідок різноманітності поверхонь, як правило, не вдається знайти універсальні для всіх випадків методи дезактивації. В основу класифікації способів дезактивації можна покласти два основні принципи, що визначають агрегатний стан дезактивуючого середовища та особливості проведення процесу [5].

Залежно від стану середовища: – рідинні; - безрідкісні; – комбіновані (наприклад, дезактивація перегрітою парою безрідкова, але після конденсації пари йде обробка рідиною). Залежно від характеру перебігу процесу дезактивації: – фізико-механічні – видалення радіоактивного забруднення здійснюється за допомогою механічних чи фізичних процесів без застосування хімічних реагентів за винятком води; – хімічні – рідинні методи, у яких основним засобом впливу є розчин хімічних реагентів; – фізико-хімічні – способи, що поєднують у собі хімічні, фізичні та механічні процеси. Відповідно до принципів класифікації можна виділити такі основні способи дезактивації:

Таблиця 1.2 – Основні способи дезактивації

Хімічні	фізико-механічні	Фізико-хімічні
Використання	вакуумування,	електрохімічна

дезактивууючих розчинів		дезактивація
пінна дезактивація	механічна обробка, дезактивація ультразвуком,	дезактивація пастами, суспензіями, розплавами, дезактивація знімними перекриттями
дезактивація сорбентами	термічний спосіб, обдув потоком газу, абразивне обдування	струминний спосіб із розчином хімічних реагентів, парова дезактивація з використанням хімічних реагентів,
дезактивація CO ₂ та H ₂ O у надкритичному стані	водоструминна та пароструминна дезактивація	дезактивація порошкоподібними металізованими складами

Розглянемо деякі із запропонованих способів дезактивації. У групі хімічних методів засобом на забруднену поверхню є дезактивууючий розчин або інше середовище, що містить хімічні реагенти. Використання дезактивууючих розчинів відноситься до рідинних методів дезактивації. Процес дезактивації поверхонь матеріалів у цьому випадку можна виразити так [6]: (поверхня + забруднююча речовина) + миючий розчин → → поверхня + (миючий розчин + забруднююча речовина). Поверхня звільняється від радіоактивного забруднення, а радіоактивна речовина перетворюється на миючий розчин, тобто, відбувається руйнування зв'язку забруднення із поверхнею. При цьому склад миючого розчину підбирають таким чином, щоб найефективніше зруйнувати зв'язок радіоактивних

ізоотопів з поверхнею та запобігти їх повторному сорбцію, тобто, наведений вище процес має бути спрямований лише зліва направо. Основні компоненти дезактивуючих розчинів – вода, поверхнево-активні та комплексоутворюючі речовини, кислоти, луги, окислювачі та деякі солі.

У більшості випадків застосовують складні розчини, склад яких вибирають з урахуванням сил, що утримують забруднювальну речовину на поверхні. Хороший ефект часто дає почергове використання різних розчинів, наприклад кислого та лужного, окисного та відновного удосконаленням технологій дезактивації обладнання та засобів індивідуальної захисту при експлуатації об'єктів використання атомної енергії, при видобуванні та переробці природних копалин (нафти, газу, кольорових металів і т.д. п.) зайняті у багатьох країнах [7]. Ці завдання тісно пов'язані з вирішенням проблем поводження з радіоактивними відходами (РАО).

РАО у рамках загальної стратегії розвитку атомної енергетики до 2025 року. Високі тарифи на поховання радіоактивних відходів роблять економічно нерозв'язним завдання прямого поховання всіх РАО без попередньої їх дезактивації або зменшення їх кількості. В той же час представляє суттєвий інтерес повторне використання високоякісного металу після його дезактивації. Крім того, рівень поверхневого забруднення робочих поверхонь обладнання визначає умови роботи персоналу [7].

Тому для виключення додаткових джерел опромінення персоналу, утворення радіоактивних аерозолів та рознесення радіоактивних забруднень необхідно своєчасно проводити дезактивацію забруднених радіоактивними речовинами поверхонь [8, 9]. Подолання ситуації, що склалася, можливо з використанням дезактивуючих розчинів на основі води, обробленої за допомогою ефектів кавітації - кавітаційної технології.

Джерелом радіоактивного забруднення при видобуванні нафти/газу є природні радіонукліди ^{226}Ra , ^{232}Th та продукти їх розпаду. В атомній галузі радіоактивне забруднення в основному зумовлене ізотопами урану та плутонію, ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{60}Co . Найбільш поширеними є хімічні методи дезактивації з використанням дезактивуючих розчинів. При їх проведенні відбувається руйнування зв'язку забруднення з поверхнею, поверхня звільняється від радіоактивного забруднення, а радіоактивна речовина переходить у дезактивуючий розчин [10]. Основні компоненти дезактивуючих розчинів - вода, поверхнево-активні та комплексоутворюючі речовини, кислоти, луки та деякі солі. У більшості випадків використовують складні розчини, склад яких вибирають з обліком сил, що утримують забруднювальну речовину на поверхні. Хороший ефект часто дає почергове використання різних розчинів, наприклад, кислого та лужного, окисного та відновного. Можливість застосування поверхнево-активних речовин (ПАР), як дезактивуючих розчинів обумовлена зниженням поверхневого натягу та адсорбції на границі розділу фаз.

Здатність утримувати радіоактивні забруднення в розчині та забезпечувати видалення їх з поверхні, що обробляється обумовлена цілим комплексом колоїдно-хімічних властивостей, що зв'язують радіонуклід, що знаходиться в розчині у вигляді іонів. Як комплексоутворюючі речовини до складу дезактивуючих розчинів вводять хелатні сполуки, такі як етилендіамінтетраоцтова кислота (ЕДТА) та її натрієва сіль [11]. До дезактивуючих розчинів додають також конденсовані фосфати або поліфосфати, які утворюють комплексні сполуки з катіонами лужноземельних та важких металів. До таких комплексоутворювачів відносяться: дифосфат (пірофосфат) натрію ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$), триполіфосфат натрію ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$), тетрафосфат натрію ($\text{Na}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$) та гексаметафосфат натрію (ГМФН), які є високомолекулярними сполуками, що містять 34-38 груп (NaPO_3). Крім комплексоутворювальних властивостей, конденсовані фосфати додатково повідомляють дезактивуючим розчинам суспензуючі властивості,

посилуючи тим самим колоїдно-хімічні дії ПАР. У дезактивууючи розчинів вводять деякі органічні та неорганічні добавки, які виконують роль активаторів миючого процесу. Неорганічні електроліти регулюють рН розчину, що підвищує адсорбцію ПАР, знижуює його критичну концентрацію міцелоутворення, тим самим зменшує витрату [7].

Прикладом використання дезактивууючих розчинів служать способи занурювальної дезактивації та дезактивації розтиранням розчину [7, 8].

Занурювальна дезактивація завдяки своїй простоті та ефективності, є одним з найбільш широко використовуємим на практиці способів. Він полягає в зануренні забрудненого виробу у ванну з дезактивууючим розчином. Цим способом можна обробляти вироби різної конфігурації та розмірів. Ефективність занурювальної дезактивації зростає при перемішуванні, циркуляції розчину, підвищення температури [12, 13]. Метод використовується для дезактивації знімного контурного обладнання, оснастки, арматури, інструментів. При дезактивації великогабаритного обладнання (парогенераторів, теплообмінників, великих ємностей) їх заповнюють дезактивууючим розчином, організуючи його циркуляцію та підігрів. Недолік цього методу - велика витрата дезактивууючого розчину і, як наслідок, великий обсяг рідких радіоактивних відходів, що утворюються (ЖРО) [14]. При дезактивації розтирання поєднується дезактивууюча дія розчину та механічна дія - простий, універсальний і поширений спосіб. Для нержавіючої сталі коефіцієнт дезактивації становить 5-20 л/м². Недолік - застосування ручної праці в радіаційно-небезпечних умовах. Для інтенсифікації процесу хімічної дезактивації може бути використаний ультразвук, який прискорює процес дезактивації металевих матеріалів, дозволяючи досягти досить високої ефективності обробки за порівняно короткий час, завдяки чому знижуються обсяги вторинних РРВ. Однак міцно фіксовані забруднення видаляються погано, навіть при використанні агресивних розчинів.

Крім хімічних способів дезактивації, також використовуються фізико-механічні та фізико-хімічні методи. У процесі механічної обробки видаляється поверхневий шар матеріалу з вмістом в ньому радіоактивними забрудненнями. До фізико-хімічних методів належать електрохімічна дезактивація, дезактивація пастами, розплавами та знімними покриттями, порошкоподібними металізованими складами та ін. [14].

2 СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ГРАФЕНУ

Графен - матеріал, який є формою вуглецю, який має безліч областей застосування в сучасній науці.

Графен являє собою одношарову двовимірну вуглецеву структуру, поверхня якої регулярним чином викладена правильними шестикутниками зі стороною 0.142 нм і атомами вуглецю у вершинах. Подібна структура є складовим елементом кристалічного графіту в якому такі графенові площини розташовані на відстані приблизно 3,4 нм один від одного.

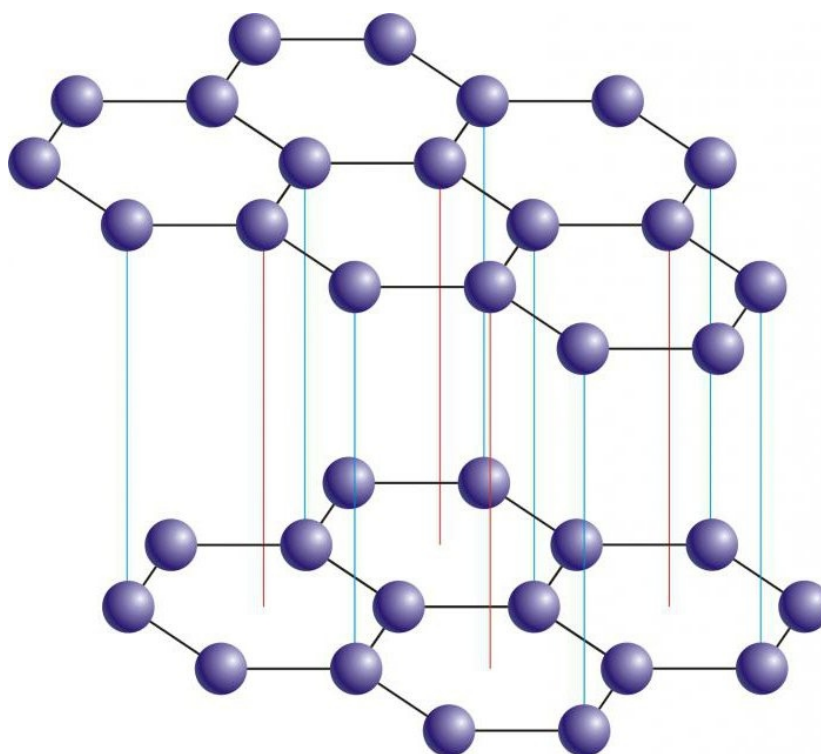


Рис. 2.1 - Графен, графіт, вуглецева нанотрубка, фулерен.

Листи графена безмежного розміру, але містять дефекти, які не відрізняються один від одного. Реальні зразки графена мають, зрозуміло, і кінцеві розміри і відрізняються один від одного не тільки розмірами, але також структурою кордонів. Ці відмінності помітно впливають на характеристики графена і, зокрема, на його електронні та транспортні властивості.

Один з напрямків прикладного використання графена пов'язано з розробкою і створенням графенового паперу, який складається з декількох листів. Залежно від умов отримання графенового паперу, може містити помітну кількість води.

Головним із існуючих в даний час способів отримання графена заснований на механічному відщепленні шарів графіту [15]. Він дозволяє отримувати найбільш якісні зразки з високою рухливістю носіїв заряду (максимальна рухливість електронів серед усіх відомих матеріалів), що робить його перспективним матеріалом для використання в самих різних пристроях, зокрема, як основу наноелектроніки. Відповідно до цього підходу, графенові листи відокремлюються від кристалічного графіту або в результаті тертя невеликих кристаликів графіту один об одного, або за допомогою липкої стрічки, подальше розчинення якої в кислоті приводить до отримання індивідуальних графенових шарів. Найпростіший спосіб розшарування графіту на окремі графенові листи заснований на використанні поверхнево-активних органічних рідин.

Переважає більшість унікальних властивостей графену виникає, як уже зазначено, з поведінки в ньому електронів. У цьому разі їх рух у стільниковій ґратці, що має два нееквівалентні атоми в елементарній комірці, призводить до того, що в кристалі виникають дві зони π і π^* — валентна зона і зона провідності.

Зараз комп'ютерні чіпи виробляють із кремнію, але перспективним матеріалом в цій сфері може бути і графен (не зважаючи на те, що його виробництво є досить дорогим). Нині тривають роботи зі створення плоских екранів (дисплеїв) із холодними катодами, де робочим тілом будуть вуглецеві нанотрубки, які мають високі емісійні властивості при незначних електричних полях. За габаритами й рівнем спожитої потужності такі монітори суттєво перевершуватимуть традиційні високовольтні кінескопи, а за яскравістю і кутом зору — дорогі дисплеї на рідких кристалах.

Як відомо, графен - це надміцний і свержелектроємкий матеріал. Він має в 100 разів більш високою електропровідність, ніж кремній, використовуваний сьогодні в сонячних батареях.

Тепер до його властивостей можна додати можливість працювати в якості радіопередавача.

Вчені продемонстрували мікроскопічний пристрій, створений на основі смуги графенової плівки, яка може виконувати передачу сигналу в FM-діапазоні. Таким чином такий пристрій є найменшим радіопередавачем в світі.

2.1 Властивості графену

Фізичні характеристики.

Інтерес до графену обумовлений тим, що він має унікальне поєднання властивостей: фізичних (механічних, електронних, теплопровідних, оптичних), хімічних та біологічних (біосумісність) [16]. У графена рекордна механічна міцність - це найміцніший матеріал на Землі, він у 300 разів міцніший за сталь. Лист графена площею 1 м^2 і товщиною лише в один атом здатний утримувати предмет масою 4 кг. Завдяки двомірній структурі графена, він є дуже гнучким матеріалом (його можна згинати, згортати, розтягувати), що дозволяє використовувати графенові стрічки, наприклад, для плетіння ниток та інших подібних структур. При цьому тоненька графенова нитка за міцністю буде аналогічна товстому та важкому сталевому канату. Стійка робота електронних пристроїв досягається при виготовленні їх із матеріалів, здатних розсіювати тепло. Теплопровідність при кімнатній температурі структурно досконалого графену дорівнює $5000 \text{ Вт/м}^{\circ}\text{К}$, тобто в 2.5 рази більше, ніж у алмазу. Якщо шар графену знаходиться на підкладці із SiO_2 , то його теплопровідність всього $600 \text{ Вт/м}^{\circ}\text{К}$, але це все одно більше, ніж у міді ($400 \text{ Вт/м}^{\circ}\text{К}$) [54]. Структурні особливості графенового листа такі, що він є

системою, в якій носії заряду, маючи необмежену свободу переміщення у площині листа, замкнуті у вузькому просторі одного вуглецевого шару (0.35 нм).

Це призводить до появи унікальних електрофізичних характеристик та інших незвичайних властивостей графену. Теоретичні розрахунки дозволяють очікувати величезну рухливість носіїв зарядів (10^5 см²/Вт·с) в ідеальному зразку графену; експериментально отримано значення 1.5×10^4 см²/Вт·с [17]. Плоска полімерна структура з атомів вуглецю має високу міцність і, головне, стабільна на кремнієвій підкладці. Завдяки високій рухливості у графені носіїв, заряд цього матеріалу у перспективі зможе замінити кремній – основу сучасної мікроелектроніки. Однак пряме використання графену для цих цілей має певні перешкоди:

по-перше, труднощі отримання графену у промислових масштабах;

по-друге, у нього немає забороненої зони, що робить менш керованим перехід між провідним та непровідним станами.

Остання проблема може бути вирішена за допомогою хімічної модифікації графена, яке дозволяє зробити його напівпровідником або p-, або n-типу в залежності від властивостей приєднаних молекул. Графен виявляє прекрасні сорбційні властивості, що в перспективі може бути використане для створення фільтрів для опріснення морської води, сорбентів для вилучення важких металів та радіонуклідів.

Хімічні властивості графену

З позиції органічної хімії ідеальний одношаровий графен (sp²-вуглець) - молекула з розвиненою і доступною з двох сторін поверхнею, яка може вступати в численні реакції за аналогією з ненасиченими органічними молекулами. У структурі графена можна виділити два види атомів вуглецю, що розрізняються за реакційною здатністю (рис. 2.2).

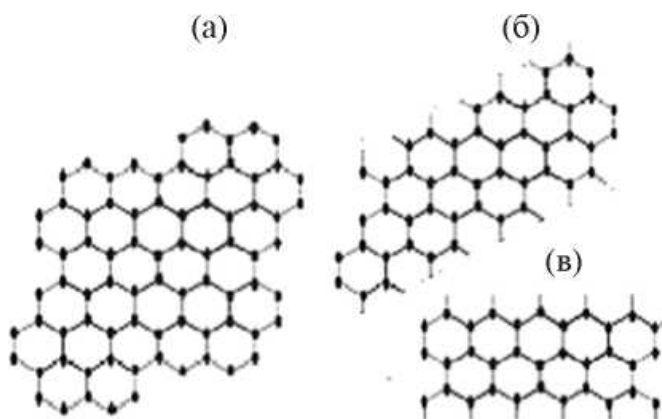


Рис. 2.2 - Гексагональна структура графенового шару. (а) – базальна площина; типи країв графенового листа: край крісло (б) та край зигзаг (в)

Атоми вуглецю в площині графенового листа пов'язані один з одним σ - та π -зв'язками і не мають вільних валентностей, тому вони реагують лише з розривом $C-C$ -зв'язків, але це супроводжується порушенням вуглецевої структури, як, наприклад, при окисненні графену.

Найбільш активні атоми вуглецю з обох боків моношару. Вони обов'язково мають некомпенсовані валентності, на яких локалізовані функціональні групи. Якщо ці групи одновалентні (наприклад H , OH , Hg , $COOH$), то структура графену залишиться плоскою, тобто хімічна модифікація на межі графенового листа може йти без порушення плоскої структури графену. Якщо стабілізуючих груп немає, то площину листа спотворюється. До спотворення плоскої структури графена наводить також і зв'язування периферичних атомів вуглецю з двовалентними функціональними групами (наприклад, $>CO$). Оскільки межі графенового листа (рис. 2.2 б, в) можуть мати різну геометрію (зигзаг або крісло), то крайові атоми вуглецю відрізняються за реакційною здатністю.

Наявність у структурі реального графену дефектів призводить до підвищеної хімічної активності вуглецевих атомів, розташованих поблизу них. Саме ці атоми першими вступають у хімічні взаємодії, а потім розвиток хімічних реакцій відбувається за участю сусідніх атомів.

Молекула з розвиненою та доступною з двох сторін поверхнею, яка може вступати в численні реакції за аналогією з ненасиченими органічними молекулами.

2.2 Методи отримання графену

Існує кілька способів отримання графену, які можна розділити на три великі групи.

До першої групи належать механічні методи. Основним серед них є механічне розщеплення графіту, яке на даний момент є найбільш поширеним методом виробництва щодо великих зразків з розміром ~ 10 мкм, придатних для електричних та оптичних вимірювань.

До другої групи методів відносять хімічні методи, які відрізняються великим відсотком виходу матеріалу, але малими розмірами плівок (близько 10 – 100 нм) [18].

До останньої групи відносяться епітаксійні методи та метод термічного розкладання підкладки з карбіду кремнію SiC.

Механічне розщеплення графіту.

При механічній дії на піролітичний графіт можна отримати плівки графену щодо великої площі – до 100 мкм. Спочатку тонкі шари графіту поміщають між липкими стрічками (скотчем) і відщеплюють раз у раз тонкі плівки графіту, доки буде отримано досить тонкий шар. Серед багатьох плівок графіту при цьому можуть траплятися і одношарові (графени). Після відлущування скотч із тонкими плівками графіту та графену притискають до підкладки окисленого кремнію. При цьому важко отримати плівку певного розміру та форми у фіксованих частинах підкладки. Через атомно-силовий мікроскоп можна визначити реальну товщину плівки графіту, яка в деяких місцях може становити величину близько 1 нм. Одна з методик хімічного отримання графену полягає в інтеркаляції графіту поверхнево-активними

речовинами, які мають більш високу енергію взаємодії з графеновими шарами, ніж існуючі між шарами сили Ван-дер-Ваальса.

Інтеркаляція є зворотним включенням молекули або групи між іншими молекулами або групами. На рис. 2.3 інтеркаловані молекули показані синім кольором. Після інтеркаляції відстань між шарами збільшується, що дозволяє механічним впливом (наприклад, обробкою ультразвуком та центрифугуванням) розділити шари. Як ПАР використовують ті ж речовини, що і для поділу джгутів з вуглецевих нанотрубок: N-поліметилпіролідон, N,N-диметилацетамід, g-бутиролактон, 1,3-диметил-2-імідазолідинон.

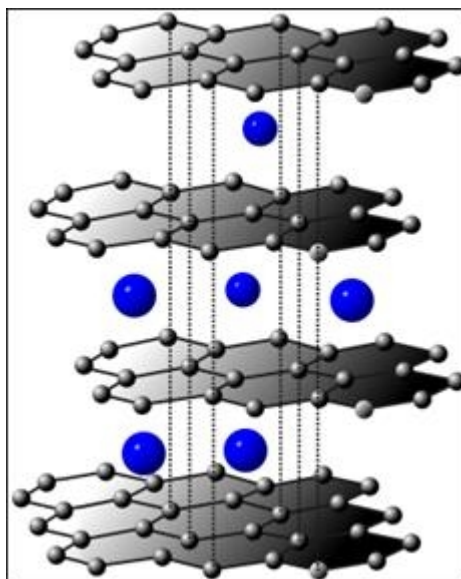


Рис. 2.3 - Хімічний метод отримання графену

Альтернативний варіант – окиснення графіту. Використовуючи сильні окисники, можна окислити внутрішні шари графіту, після чого відстань між шарами зростає. Такий оксид графіту механічно розділяють ультразвуком у водному розчині, так як через гідрофільність графіту молекули води проникають всередину його, і міжшарову відстань збільшується ще більше.

На останньому етапі окислені листи графену, що вийшли, відновлюють у водному розчині суміші гідразину і аміаку, потім видаляють продукти реакції і фільтрують розчин. Якість отриманої суміші моношарів не

дозволяє використовувати їх при вирішенні завдань, що вимагають відносно великої рухливості носіїв та однорідності матеріалу [18].

Хімічний осадження з газової фази.

Хімічний осадження парів на метали дозволяє виробляти графен великої площі з гарною рухливістю носіїв. В основі методу лежить процес каталітичного розкладання метану або іншого газу, що містить вуглець, на поверхні каталізатора. Як каталізатор (підкладки) зазвичай виступає мідна фольга. Температура в камері, якою прокачують газ-прекурсор, становить величину близько 1000°C . За такої температури газ розкладається і формується графен на поверхні міді, причому процес припиняється після повного покриття підкладки. Цей метод дозволяє отримати найякісніші шари великої площі. Створено також прокатну технологію виробництва. Якщо фольгою використовувати нікель, то вуглець розчиняється в металі при високій температурі і при охолодженні на поверхні формуються шари графена. Товщина плівки залежить від кількості розчиненого вуглецю. Потім шар каталізатора видаляють, наприклад, електрохімічним травленням, а шар графену переносять на потрібну підкладку. Таким методом на високоякісній підкладці з мідної фольги вдалося виростити рекордні за розмірами плівки графена приблизно прямокутної форми з довжиною діагоналі до 75 см, що мають високу електропровідність та оптичну прозорість. Графен також можна вирощувати на інших металах з гексагональними ґратами поверхні, таких як іридій (111) та рутеній (0001).

Синтез на SiC.

Один із методів отримання графенових листів заснований на процесі термічного розкладання карбіду кремнію. Суть методу в тому, що при нагріванні кристалічного SiC до температур порядку 1300°C відбувається випаровування атомів кремнію з поверхні кристала SiC, в той час як вуглець,

що залишився, організується в гексагональну плоску структуру (графен), що складається з одного або декількох шарів.

Як показали дослідження, основним фактором, що обмежує ступінь досконалості подібної структури, є процес неконтрольованого випаровування атомів кремнію. Істотного поліпшення якості синтезованих зразків графена вдалося досягти внаслідок стабілізації температури синтезу. Двома основними недоліками цього методу є висока вартість SiC-пластин та використання високих температур (вище 1000°C), тому використання графену на SiC, ймовірно, буде обмеженим.

Лазерна абляція.

Лазерна абляція – метод видалення речовини з поверхні лазерним імпульсом. Одержання графена даним методом засноване на розшаруванні кристалічного графіту за впливу лазерного випромінювання. Як мішенню використовують кристал високо упорядкованого піролітичного графіту, який поміщають на кремнієву підкладку. Синтез графену проводять у атмосфері аргону. Частинки вуглецю, утворені внаслідок лазерної абляції поверхні графіту, потрапляють на кремнієву підкладку. При щільності енергії лазерного випромінювання на мішені від 1 до 10 Дж/см² на поверхні мішені виникають тонкі лусочки, які мимовільно відокремлюються від мішені та потрапляють на поверхню підкладки [18].

2.3 Застосування графену

Польові транзистори для аналогових високочастотних пристроїв. Розрахунки показують, що з довжині каналу 20 нм частота відсічення транзисторів перевищує 1 ТГц. Нині лабораторні зразки мають швидкодію лише на рівні сотень гігагерц (рекорд – 300 ГГц). Транзистори мають граничну частоту 1 ТГц, але щоб досягти таких значень знадобилися десятиліття. Є повідомлення про створення на основі таких графенових

ультра широкосмугових транзисторів (порядку 100 ГГц) радіо-підсилювачів з дуже низьким рівнем власного шуму і відносно малим споживанням електроенергії, а також повторювачів напруги і змішувачів частоти.

Існує проект міністерства оборони США під назвою CERA (Carbon Electronics for RF Applications), спрямований на розробку компонентів для високочастотного зв'язку. Програма стартувала ще 2008 року. Аналогічний проект розвитку вуглецевої електроніки є і в ЄС.

Прозорі електропровідні матеріали.

Вони широко використовуються при виготовленні сонячних батарей, сенсорних дисплеїв та електронного паперу. Для формування зовнішнього шару в таких пристроях потрібно, щоб він був прозорим та електропровідним. Графен відповідає всім переліченим вимогам (поверхневий опір для нього становить 30 Ом/квадрат, коефіцієнт пропускання 97,7%). Зазвичай для таких застосувань використовується сплав з оксиду індію та олова (ІТО), що має дещо кращі характеристики, однак, слід враховувати, що якість графену покращується щороку. При цьому графен має видатну механічну гнучкість, що вигідно відрізняє його від ІТО.

Фотодетектори.

Створення фотодетекторів на основі графена є одним з напрямків, що найбільш активно розвиваються. Графен здатний вирішити одвічну проблему сучасного фото- та відеообладнання – невисока якість зйомки в умовах недостатнього освітлення. Використання датчиків на основі графена може збільшити чутливість сенсорів до світла в сотні разів, при цьому енергоспоживання таких сенсорів може бути суттєво знижено. Завдяки цьому можна буде отримувати дуже якісні та деталізовані знімки за умов слабкого освітлення. Графен може використовуватися не тільки у звичайних побутових камерах, а й у приладах нічного бачення, інфрачервоних камерах та апаратах супутників, які роблять деталізовані фотографії земної поверхні.

Графен також можна застосовувати в біомедицині. Зокрема, на його основі було проведено дослідження щодо визначення послідовності нуклеотидів у генах. На відміну від напівпровідникових фотодетекторів, графен може поглинати світло будь-якого кольору (весь спектр). Однак, зовнішня квантова ефективність графена дуже низька - він поглинає менше 5% світла, що падає на нього. Один із варіантів вирішення проблеми – нанесення на графен квантових точок (наприклад, із сульфід цинку). У результаті експерименту до графену приєднували мікроскопічні золоті електроди. Потім на нього наносили кристали сульфід свинцю, після чого отриманий пристрій опромінювали світлом різних довжин хвиль. Для розширення діапазону довжин хвиль, що поглинаються, кристали мали різний розмір. Після ретельного підбору методики виготовлення та нанесення кристалів дослідникам вдалося досягти внутрішньої квантової ефективності (частки переданих графену квантів, від тих, що утворилися в квантових точках) близько 25%, що говорить про дуже високу ефективність передачі [18].

Катоди для холодної емісії

Переваги використання вуглецевих наноструктур як холодні польові емітери пов'язані з високим аспектним відношенням таких емітерів, що забезпечує значне посилення електричного поля поблизу їх країв. Досі основним кандидатом на роль емітера подібного типу вважалися УНТ, розмір аспектного відношення яких може становити близько 10^3 і навіть вище.

Оскільки товщина графенового листа становить частки нанометра, що на багато порядків менше характерного розміру зразка, то такий зразок з графена повинен мати високий коефіцієнт посилення електричного поля, а це, у свою чергу, сприяє отриманню досить високих струмів емісії при відносно низькому прикладеному напрузі. Все це може бути використане, зокрема, під час виготовлення дисплеїв.

Суперконденсатори

Перспективна область застосування графену – це електроди в іоністорах (суперконденсаторах з ємністю порядку 1 Ф і більше), які використовуються як джерела електроенергії, що перезаряджаються. Досвідчені зразки іоністорів на графені мають питому енергоємність на рівні 32 Вт·ч/кг, порівнянну з такою для свинцево-кислотних акумуляторів, у яких питома енергоємність дорівнює 30 - 40 Вт·ч/кг. Експерименти показують, що час заряджання акумуляторів ємністю до 2500 мА год можна знизити до 90 секунд. Для порівняння літєві акумулятори для човнових електромоторів мають ємність до кількох сотень А·рік, але час зарядки у них непорівнянно більший.

Хімічні рецептори

Графен можна використовувати як дуже чутливі сенсори для виявлення окремих молекул хімічних речовин, приєднаних до поверхні плівки. Серед молекул, що детектуються: NH_3 , CO , H_2O , NO_2 та ін. Принцип дії цього сенсора полягає в тому, що різні молекули можуть виступати як донори або акцептори, що в свою чергу викликає зміни опору графену.

Антикорозійне покриття

Графен може успішно використовуватися як дуже ефективне антикорозійне покриття. Дослідження показали, що мідь, захищена графеновою плівкою, зруйнувалася в 7 разів повільніше, ніж звичайна незахищена мідь. Нікель, захищений декількома шарами графена, роз'їдався в 20 разів повільніше, ніж незахищений матеріал.

Навіть у тому випадку, коли графенова плівка просто наносилася на поверхню матеріалу, а не вирощувалась на ній, рівень захисту від корозії залишався, як і раніше, високим і за ефективністю був на рівні антикорозійних покриттів з органічних матеріалів, що перевищують за товщиною графенову плівку в десятки разів.

Фільтри для чищення морської води.

Для економного та ефективного виробництва із солоної морської води чистої питної можна використовувати мембрани із графену. Розміри отворів у таких мембранах становлять лише один нанометр, у результаті вода через такі отвори проходить, а частинки солі блокується. Самі мембрани настільки тонкі, що для фільтрації води потрібно невеликий перепад тиску, що призводить до мінімуму витраченої для фільтрації енергії. Такі мембрани в 500 разів тонші і в 1000 разів міцніші, ніж будь-які інші, що застосовуються в комерційних фільтрах для очищення води. Але при цьому потрібна лише одна сота від тієї енергії, яку потрібно при традиційних методах фільтрації води від солі [18].

Паливні елементи водневої енергетики.

Водень є перспективним паливом, тому вчені всього світу шукають способи його зберігання та транспортування. Найоптимальнішим і безпечним способом зберігання водню є насичення ним речовин, які мають високу абсорбцію до нього. Міністерство енергетики США опублікувало загальноприйняті критерії можливості матеріалів абсорбувати водень. Кількісно абсорбційна здатність оцінюється ваговим відсотком водню, який може утримувати та чи інша структура матеріалу. За їхніми даними, загальноприйнятим ваговим відсотком водню нині є 4,5 (що становить 0,028 кг/л), а перспективним до 2017 року є 5,5 або 0,040 кг/л. Московські фізики з Технологічного інституту надтвердих і нових вуглецевих матеріалів (м. Троїцьк) випробували матеріал, який здатний абсорбувати водень, набагато ефективніший за критерії Міністерства енергетики США. Було встановлено, що структура матеріалу може абсорбувати до 6,1 вага. % водню чи 0,074 кг/л молекулярного водню. Такий результат вони отримали на новому сорбенті для водню – графани з атомами натрію, літію та калію. Досліджувана структура графену включає атоми лужних металів і теоретично може

пов'язувати близько 10 ваг.% водню. Процесом сорбції-десорбції водню можна керувати за допомогою зміни зовнішнього тиску та температури.

Похідні графени

Виявлені у графена унікальні властивості стимулювали пошук нових наноматеріалів, що мають схожі властивості. Дослідження показали, що властивостями графену можна керувати, використовуючи методи хімічної модифікації, такі як окиснення, сорбція водню або фтору. У такий спосіб були синтезовані похідні графену – оксид графену, графан та фторид графену (флюорографен).

В останні роки активно проводяться дослідження, спрямовані на отримання неуглецевих 2D-матеріалів – одношарових плівок завтовшки один атом, але не з атомів вуглецю, як у графені, а з інших атомів. В результаті таких досліджень були синтезовані германен (з атомів Ge), силіцен (з атомів Si), станен (з атомів Pb) та фосфорен (з атомів P) [18].

2.4 Оксид графену. Структура оксиду графену.

Під оксидом графену розуміють частинки графену з приєднаними по краях або всередині сітки вуглецевої функціональними групами і/або молекулами. Номенклатура цих груп велика: гідроксильні, фенольні, карбонільні, карбоксильні, арильні, ефірні, фосфорсодержащіє і т.д.

Різновидом є оксиди графену, модифіковані полімерами, такими як поліетиленгліколь, поліефіри, полівінілі, поліакрили і т.д. Ще одну групу оксидів графену складають доповані сполуки. Зокрема, відомі оксиди графену, що містять у своїй структурі один або кілька атомів бору, азоту, алюмінію, фосфору, кремнію, сірки або групи на їх основі, наприклад меламін, фосфін, силан, полісилоксан, сульфіді і т. д.

Існує безліч моделей структури оксиду графіту. Це пов'язано з тим, що його структура досить складна, крім цього, він має змінний хімічний склад, що залежить від способу отримання. Одна з останніх моделей, а саме модель Лерфа – Клиновського представлена на рис. 2.4.

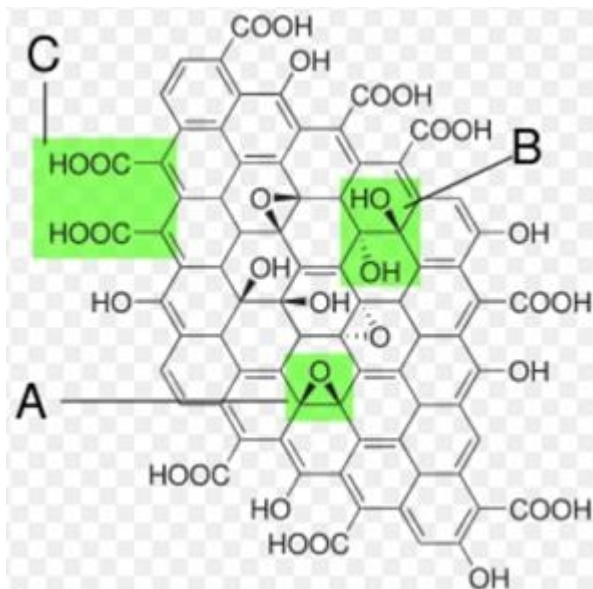


Рис. 2.4 - Структурна модель оксиду графену з різними функціональними групами (А-епоксидними, В-гідроксильними, С-карбоксільними)

Оксид графена має шарувату структуру. Вуглецеві шари деформовані за рахунок переходу атомів вуглецю з sp^2 - sp^3 -гібридизований стан. Товщина його в середньому становить 1 нм, що більше, ніж у звичайного графену і пояснюється наявністю функціональних груп. В результаті можна отримати пористі вуглецеві матеріали, що містять частинки металів Pt, Pd, Fe₃O₄ та ін.

Оксид графена має велику кількість дефектів топологічної структури та розривів. Що стосується ширини забороненої зони в оксиді графену, то говорити про якісь загальновизнані дані щодо цього поки що передчасно. Існують, наприклад, публікації, в яких наводяться результати дослідження впливу температури відпалу оксиду графену на ширину його забороненої зони. Встановлено, що при зміні температури відпалу в діапазоні від

кімнатної до 800 С ширина забороненої зони змінюється від 3 еВ практично до нуля. Існує кілька різновидів оксиду графену, що відрізняються своєю формою:

- плівки на інертних підкладках;
- нанопорошки з розміром плоских частинок (лусочок) близько 1 мкм;
- пластівці з розміром частинок від 1 до 5 мкм;
- стрічки з відношенням довжини до ширини більше 10;
- «помпони» з розміром сфероподібних частинок діаметром від 3 до 6 мкм.

Останні являють собою зростки пелюсток графена у формі помпона або у формі дитячих куль із гофрованого паперу. Вони були вперше отримані у 2013 році в університеті Енсе (Південна Корея).

Оксид графену, як продукт окислення графіту, часто застосовується як прекурсор для отримання графену. Тим не менш, в останні кілька років увагу дослідників привертає і сам оксид графену завдяки своїм виключно високим сорбційним властивостям.

Оксид графену по сорбційній ємності значно перевершує іонообмінні смоли на полімерній основі та інші традиційні сорбенти. Це головним чином і визначає великий інтерес до оксиду графену як суперсорбенту нового покоління [19].

Методи одержання оксидів графену

Існує три основні методи одержання оксиду графену: метод Броді, метод Штаудінмайера і метод Хаммерса. Всі три методи включають обробку графіту сильними кислотами і окислювачами.

Метод Броді відрізняється низькою інтенсивністю і повинен проводитися багаторазово для отримання оксиду графену.

Метод Штаудінмайера є модифікацією методу Броді і також відрізняється низькою інтенсивністю та великими часом синтезу.

Метод Хаммера відрізняється малою тривалістю та високою інтенсивністю. У ньому використовується суміш, що складається з азотної та сірчаної кислот у присутності перманганату калію (зараз замість азотної кислоти зазвичай використовують фосфорну).

З нано- та мікрочастинок оксиду графену вже навчилися робити сантиметрові зразки. Так, нещодавно китайськими вченими розроблений новий матеріал, який складається з оксиду графену і ліофілізованого вуглецю (ліофілізація - спосіб м'якого сушіння речовин, при якому висушений препарат заморожується, а потім поміщається у вакуумну камеру, де і відбувається сублімація (сублімація) розчинника). Ця губчаста матерія має щільність всього $0,16 \text{ мг/см}^3$, що робить речовину найлегшою з твердих матеріалів у світі. Прекрасною ілюстрацією цього є рис. 2.5, на якому показаний зразок з нового матеріалу, що утримується на вазі пелюстками квітки.



Рис. 2.5. - Зразок губчастої матерії на основі оксиду графену, що утримується пелюстками квітки

Області застосування

Так, як оксид графену має відмінні сорбційні властивості, то, з його допомогою можна видобувати рідкісні та благородні метали з бідних джерел, що містять ці метали в незначних кількостях. Кисень в площині оксидів графену здатен як до ковалентних, так і до нековалентних взаємодій з різними молекулами. Більш того, значна за величиною питома поверхня оксидів графену дозволяє поглинати суттєві кількості іонів важких металів та органічних спецій. Завдяки особливостям при поверхневої хімії та різних типів архітектури конгломератів на основі оксидів графену є численні можливості для селективних каталітичних процесів розкладання шкідливих газів на безпечні похідні.

Оксид графена знайшов своє застосування під час виготовлення електродів суперконденсаторів (іоністорів). Дослідження показали, що гідроксид калію реструктурує оксид графіту, створюючи пористу тривимірну конструкцію. Кожна стінка має атомарну товщину, а площа поверхні «активованого» оксиду графіту сягає 3100 м²/г. Матеріал також відрізняється високою питомою електропровідністю. Діаметр більшої частини часу в готових зразках потрапляє в інтервал 0,6 - 5 нм. В експериментах суперконденсатор, побудований з використанням нового електродного матеріалу, показав високу питому ємність (200 Ф/г при напрузі 3,5) і високу щільність енергії, причому остання наближалася до показників свинцево-кислотних акумуляторів. Після 10 000 циклів зарядки/розрядки активований оксид графіту продовжував працювати на 97% від вихідної ємності. В електронній промисловості для виробництва електронних компонентів спеціального призначення завжди є потреба у суперчистих приміщеннях.

Вони вимагають мінімальної наявності домішок у виробничих зонах, а це можуть забезпечити лише високоефективні фільтри, зокрема фільтри на основі оксиду графену. Біомедичне застосування сорбційних властивостей оксидів графену – відносно нова область із значним потенціалом. За останнє десятиліття була проведена велика робота з вивчення можливостей

використання оксиду графену, починаючи від цільової доставки ліків, біологічного виявлення та візуалізації, створення антибактеріальних матеріалів, і закінчуючи використанням оксиду графену як біосумісний каркас для клітинної культури. Одним із методів використання оксиду графену є діагностика ракових захворювань. Його унікальні сорбційні властивості дозволяють виявляти біомаркери (індикатори ракових захворювань) на ранніх стадіях. Створювані з урахуванням графена електрохімічні пристрої здатні як детектувати біомаркери, і допомагати вивчати процеси освіти активних форм кисню у живих клітинах.

Другою важливою сферою застосування оксиду графену є система адресної доставки діагностичних та лікарських засобів. Вже здійснено успішне використання оксиду графену з магнітними наночастинками, що є носіями протиракових препаратів, нуклеотидів, пептидів, флуоресцентних агентів. Найбільш актуальним є напрямок, пов'язаний з адресною доставкою короткоживучих радіонуклідів до ракових клітин, що дозволить проводити ефективно безопераційне лікування багатьох видів раку. Радіонукліди, які передбачається використовувати в сорбційному стані на носіях з оксиду графену, – це короткоживучі альфа-випромінювачі (на основі ^{213}Bi та ^{225}Ac), бета-випромінювачі (на основі ^{90}Y та ^{177}Lu) або Оже-випромінювачі (на основі ^{67}Ga).

Третім напрямком є створення сорбційних біодатчиків на основі оксиду графену. Зокрема, доведено вибіркоче виявлення ДНК у розчинах. Нарешті, оксиди графену здатні прискорити ріст, диференціювання (процес реалізації генетично обумовленої програми формування спеціалізованого фенотипу клітин) і проліферацію (розростання тканини організму шляхом розмноження клітин розподілом) стовбурових клітин і, отже, дуже перспективні в тканинній інженерії, регенеративній медицині та інших біометах [20].

2.5 Піна з графену

За останні роки неодноразово робилися спроби інтеграції квазідвумерних шарів графену в макроскопічні тривимірні структури. Однак якість таких зразків залишало бажати кращого, в першу чергу через сильну дефектності графенових шарів і великого електроопору міжшарових контактів. Була запропонована нова стратегія синтезу графенових макроструктур, що дозволяє виготовляти зразки з пенообразной морфологією - графенових піну (graphene foam, GF). Отримували пенографен так (Рис. 2.6).

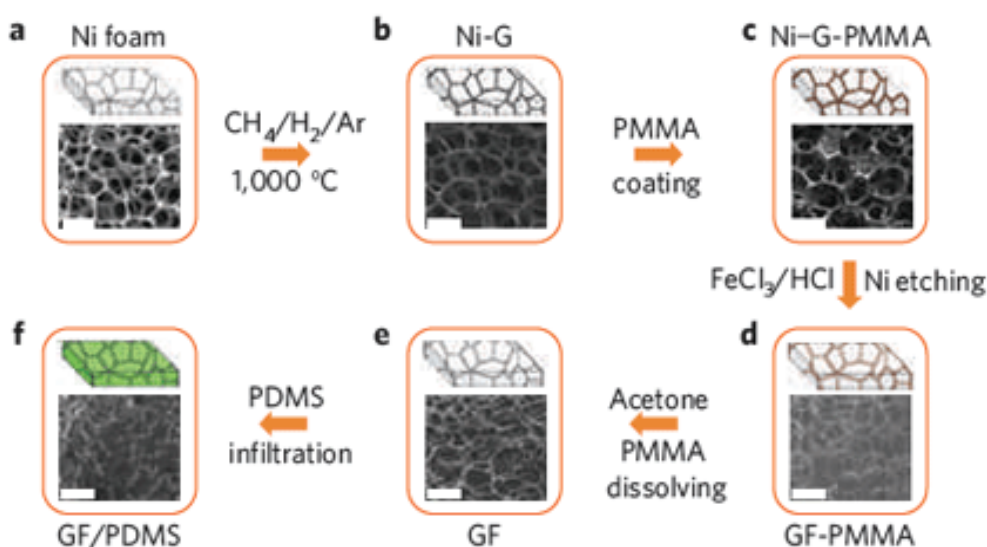


Рис. 2.6 - Основні етапи синтезу графенової піни і полімерного композиту на її основі. PMMA - поліметилметакрилат, PDMS - полідиметилсилоксан.

Спочатку шляхом розкладання метану при $T = 1000\text{ }^\circ\text{C}$ на внутрішні поверхні пористого нікелевого шаблону облягали графенові плівки. Потім ці плівки покривали тонким шаром поліметилметакрилату і підбурювали нікель в розчині HCl або FeCl_3 (поліметилметакрилат перешкоджає колапсу тривимірної графенової сітки в процесі відведення). Після

видалення поліметилметакрилату ацетоном залишалася платівка пенографену товщиною 0.1 - 0.6 мм і поперечними розмірами ~ 10 см (Рис. 2.7).

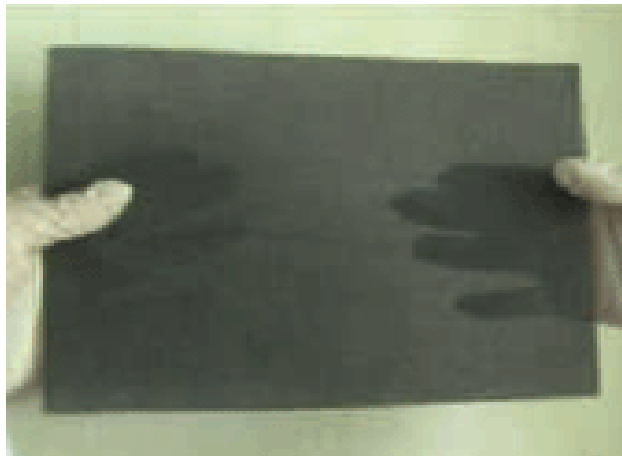


Рис. 2.7 - Пенографен можна потримати в руках. Розміри цієї платівки складають 17 x 22 см².

Просвічує електронна мікроскопія показала, що стінки графенового каркаса неоднорідні по товщині і в середньому утворені $n = 3$ шарами графена. При інфільтрації графенової піни полідіметілсілоксаном (PDMS) виходить гнучкий композит графен/поліметилметакрилат (рис. 2.8), провідність якого при вмісті графену всього 0.5% становить ~ 10 С/см² на 6 порядків вище, ніж в композитах поліметилметакрилату/графену, отримує раніше іншими методами, і в композитах з такою ж концентрацією вуглецевих нанотрубок. Провідність графену/поліметилметакрилату максимальна при $n = 5$ і практично така ж, як у чистого (без полімерного наповнювача) пенографена. Замість PDMS з тим же успіхом можна використовувати і інші полімери (наприклад, епоксидну смолу). Окрім чудової провідності композити графену/поліметилметакрилату характеризуються високою механічною міцністю. Вони можуть знайти застосування в самих різних областях, від біомедицини до суперконденсаторів і літій-іонних батарей [21].

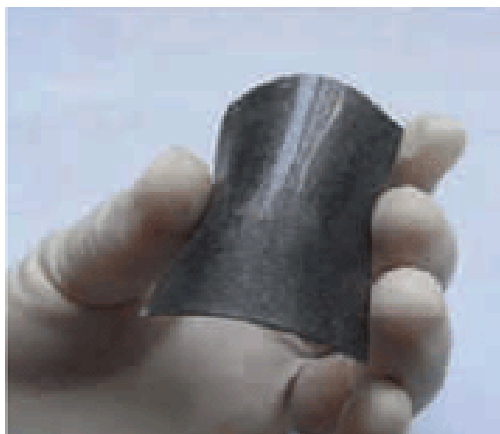


Рис. 2.8 - Композит графену/поліметилметакрилату.

3 ПОТЕНЦІАЛ ОКСИДУ ГРАФЕНУ ЯК АДСОРБЕНТУ РАДІОНУКЛІДІВ ДЛЯ ВІДНОВЛЕННЯ ДОВКІЛЛЯ ПІСЛЯ КАТАСТРОФИ НА ФУКУСІМІ

Аварія на атомній електростанції Фукусіма (березень 2011 р.) вплинула на біотичне та абіотичне середовище. У результаті аварії на Фукусіма вивільнилися радіоактивні елементи, які мають тривалий період напіврозпаду (30 років для цезію (^{137}Cs)), β - розпад до барію (^{137}Ba) та випромінювання γ - випромінювання. Повідомлялося, що ґрунти навколо ділянки Фукусіми та ґрунти в сусідніх префектурах були забруднені приблизно $100\ 000\ \text{МБк/км}^2$ та $10\ 000\ \text{МБк/км}^2$ ^{137}Cs відповідно [22]. Найбільш забрудненою була площа поверхні ґрунту [23]. Аналіз електроенергетичної компанії Tokyo Electric Power Company (TEPCO) показав, що більша частина палива (в ядерному реакторі блоку 1) була присутня в розплавленому стані [24]. Радіоактивними ізотопами, які були вивільнені під час аварії на Фукусімі і переважно відповідальними за спостережувану радіоактивність, були радіоактивні ізотопи Sr і Cs. Повідомлялося, що Sr демонструє більш високу швидкість міграції порівняно з іншими елементами [25]. Помічено, що Cs (^{137}Cs , ^{136}Cs , ^{134}Cs) та ^{131}I стають більш радіоактивними елементами, які вивільнюються з палива порівняно з Sr (^{90}Sr , ^{89}Sr) [26].

Була оцінена кількість радіонуклідів і хімічних речовин, що виділяються під час аварії, для визначення безпосереднього і довгострокового впливу радіоактивності на навколишнє середовище та здоров'я організмів. Дослідники вивчали рухливість радіоактивності, особливо поглинання радіоактивних нуклідів рослинами [27]. Поглинання радіоактивних нуклідів рослинами потенційно може призвести до забруднення їжі, що в кінцевому підсумку може призвести до пошкодження геному або раку у людини. Подальше дослідження також повідомило, що

через кілька років після аварії в місті Фукусіма в деяких сортах рису, вирощеного приблизно в 60 км на північний захід від атомної реакторної станції, було виявлено незначно високі рівні радіоактивного цезію [28]. Дослідники повідомили, що коефіцієнт перенесення (з ґрунту на рис) радіоактивного цезію залежить від окисної або відновної атмосфери ґрунту [29]. На глибину проникнення (у ґрунт) радіо цезію впливають характеристики ґрунту (такі як розмір частинок, вміст органічного вуглецю та вміст глини) [30]. Одним із ключових факторів, що впливають на глибину проникнення радіо цезію в ґрунт, є кількість середніх частинок піску, присутніх у ґрунті. Крім того, було проведено дослідження на зразках ґрунту, відібраних з території навколо озера Хібара (гарні Яма, префектура Фукусіма), розташованого за 100 км від району Фукусіми, і виявилось, що радіонукліди (походять з префектури Фукусіма) присутні в осадах, що відкладаються в мілководдя озера. У ґрунті цих ділянок виявлено ізомери ^{134}Cs та ^{137}Cs (4,5 та 5,2 Бк/кг відповідно).

Результати виявили міграцію радіоактивного цезію на великі відстані. Висока розчинність радіо цезію у воді сприяє проникненню в ґрунт. Порівняно з процесом прямого осадження нуклідів (що виникли з вихлопних газів аварії), більш вірогідним є процес транспортування нуклідів річками в озера (і подальше його осадження) [31]. Було виявлено розчинений ^{137}Cs у водопровідній і підземній воді. Максимальна концентрація ^{137}Cs становила приблизно 300 мБк/л у серпні 2013 року та 27 мБк/л у вересні 2014 року. Ступінь забруднення не залежав виключно від відстані спостережуваного місця від зони ядерної аварії. Інші фактори, такі як погодні умови (такі як напрям вітру та опади), також впливали на ступінь забруднення ґрунту [32].

Ці результати показали, що забруднення радіонуклідами, яке потенційно може вплинути на життя людей, є серйозною екологічною проблемою. Зараження поширилося далеко від АЕС Фукусіма. Тому необхідно було ефективно знезаражувати навколишнє середовище. Кілька стратегій дезактивації, таких як видалення шару підстилки та поверхневого

шару ґрунту в лісах, було вже реалізовано [31]. Дезактивація також була зроблена шляхом зскрібання верхнього шару ґрунту та очищення кори дерев.

З цією ж метою використовувалася також техніка зворотної оранки [33]. Нещодавно дослідники спробували синтезувати високоякісні адсорбуючі наноматеріали, які потенційно можуть видаляти радіонукліди з навколишнього середовища. Похідні оксиду графену та поліоксометалату – це два класи матеріалів, які нещодавно привернули величезну увагу. Оксид графен був в центрі уваги досліджень, оскільки він знайшов своє застосування в різних галузях, таких як біомедицина [28-29] та охорона навколишнього середовища. Його також використовували для розробки накопичувачів енергії, полімерних композитів [34] та газових датчиків. Властивості оксиду графена можна налаштувати шляхом систематичної функціоналізації матеріалу.

Оксид графену (ГО) є перспективним кандидатом, який потенційно може бути використаний для дезактивації радіонуклідів. Епоксидна та гідроксильна групи є двома основними функціональними групами, присутніми по обидва боки від базальної площини листів оксида графена [26].

ГО містить численні структурні дефекти. Інші функціональні групи, такі як карбонільні групи, фенолоподібні групи та карбоксильні групи, присутні на краю цих дефектів. Розмір частинок ГО відіграє важливу роль у визначенні функціонального групового складу матеріалу [29-30]. Отже, адсорбційна здатність ГО диктується доступною площею поверхні. Таким чином, важливо зрозуміти структурні характеристики ГО, щоб отримати уявлення про процес адсорбції.

Оксофункціоналізований графен має майже неушкоджену гексагональну вуглецеву решітку (на відміну від звичайного матеріалу ГО, виготовленого за методом Хаммера) [35]. Спосіб виготовлення включає три етапи (холодна, середня та гаряча стадії). Перехід від однієї стадії до іншої супроводжується зміною кольору реакційної суміші, що свідчить про

успішне завершення кожного етапу (рис. 3.1 (а), (б), (в)) [36]. Виготовлення одного (або кількох) шарів ГО можна досягти за допомогою процесів хімічного окислення та відшарування [33].

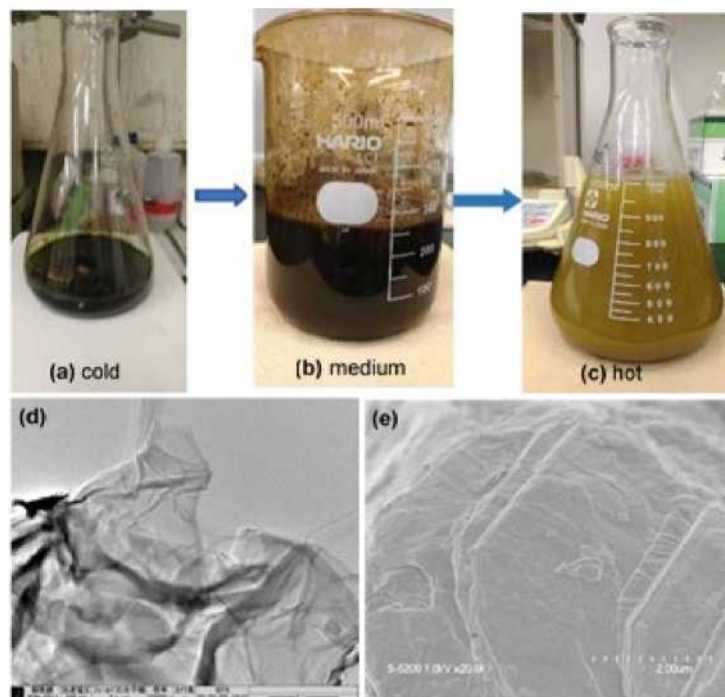


Рис. 3.1 - Синтез оксиду графена за модифікованим методом Хаммера. (а) Холодна стадія (чорнувато-зелена), (б) Середня стадія (коричнева), (с) гаряча стадія (золотисто-жовті частинки ГО), (d) зображення ГО за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії (ЕМ) та (е) Сканування електронна мікроскопія (СЕМ) зображення ГО.

Для візуалізації морфології поверхні ГО були використані методи просвічуючої електронної мікроскопії (ЕМ) та скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) (рис. 3.1 (d) та (e)). Зображення ЕМ і СЕМ показали наявність зморшкуватих і перекриваються листів ГО. Ці властивості були результатом взаємодій, що утворюють водневі зв'язки, між поверхневими функціональними групами. Зморшкуваті та перекриті зразки виявляють різні оптичні та електричні властивості [37].

Характерні піки різних функціональних груп спостерігалися в профілях інфрачервоного перетворення Фур'є (рис. 3.2).

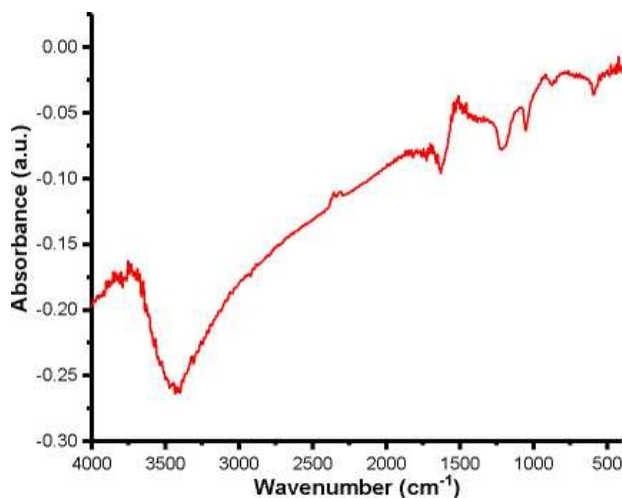


Рис. 3.2 - Коефіцієнт поглинання оксида графена.

Піки, що спостерігаються при 1057, 1230, 1730 та 3424 cm^{-1} , відповідали валентним коливанням груп С-О, С-ОН, С=О та -ОН відповідно. Пік, що відповідає неокисленій графітовій площі, спостерігався при 1618 cm^{-1} [36].

Катастрофа на Фукусімі 2011 року змусила дослідників зосередитися на розробці нових матеріалів, здатних адсорбувати радіоактивні елементи. Були проведені експерименти з метою дослідження ефективності ГО як радіонуклідних (особливо актинідних) адсорбентів. Результати показали, що процес коагуляції вносить значний внесок у процес адсорбції. Катіон-індукована коагуляція призводить до швидкого осадження ГО. На коагуляцію ГО (у присутності катіонів) впливає рН. Катіони з різними зарядами поведуться по-різному за однакових умов рН. Наприклад, натрій (Na^+), кальцій (Ca^{2+}) і лантанод (Eu^{3+}) при однаковому рН виявляли різну критичну концентрацію коагуляції. Зміни, видимі неозброєним оком, спостерігалися. Взаємодії, присутні в листах оксиду графена, надають його шарам покращені адсорбційні властивості (порівняно з бентонітовими глинами та активованим вугіллям) [37]. Як зазвичай використовуються для

катионних радіонуклідів, бентонітові глини та активоване вугілля мають різні фізичні характеристики. Бентоніт складається переважно з монтморилоніту (тришарового мінералу), що має октаедричні та тетраедричні листи [38].

Активоване вугілля - це непористий матеріал з великою питомою поверхнею. Однак функціональні групи відсутні. Тому дослідники спробували функціоналізувати поверхню активованого вугілля, щоб покращити його адсорбційну здатність. Сорбційна здатність цезію незайманого оксида графена була порівнянна з сорбційною здатністю цезію пруської блакитної.

Експериментально продемонстровано, що максимальна адсорбційна здатність становила приблизно 528 мг Cs/г ГО. Сорбційну здатність налаштовували шляхом регулювання рН. Цікаве явище спостерігалось, коли експерименти проводилися в широкому діапазоні рН.

Експериментально встановлено, що сорбційна ємність магнітного нанокompозиту ГО в діапазоні рН від 5 до 9 перевищує 90% (видалення з розчину цезію (Cs), стронцію (Sr), калію (K), америцію (Am) і плутонію (Pu)). Повідомлялося, що ГО є ефективним адсорбентом цезію. Сорбційна ємність цезію композиту PV/Fe₃O₄/ГО (55,56 мг/г) була вищою, ніж композиту PV/Fe₃O₄ (46,30 мг/г). Успішне видалення Cs (шляхом H⁺- обміну або захоплення іонів) можна пояснити закріпленням наночастинок пруського синього та Fe₃O₄ на поверхні ГО [38].

4 ТЕХНОЛОГІЇ ДЕЗАКТИВАЦІЇ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ ОКСИДУ ГРАФЕНА

Оксид графену отримав в останнє час широке визнання як адсорбент важких металів та радіонуклідів. Так було встановлено, що адсорбційна ємність для Cd (II) Co (II) при жорсткості води рН 6.0 та температури 300 К досягає 0,95 або 1,16 м Моль / г.

Як уже зазначалося, оксид графену має чудові сорбційні властивості. Промислові застосування сорбентів з урахуванням оксидів графену дуже численні. Це, дезактивація заражених природних та техногенних об'єктів. Як показують експерименти, мікроскопічні частинки оксиду графену легко розчиняються у воді. Наче губка, вони вбирають у себе радіоактивні речовини, перетворюючись на невеликі грудочки. Згодом ці грудочки можна витягти з рідини та утилізувати, наприклад – спалити.

Такі сорбенти можна запропонувати у використанні у принципово новій технології очищення рідин, наприклад, в атомних електростанціях. Основні її переваги – простота та висока ефективність. Зокрема, при сорбції іонів урану оксиди графену набагато перевершують найближчі аналоги (активоване вугілля – приблизно на порядок, бетон – приблизно в 7 разів).

При видобутку корисних копалин, у тому числі рідкісноземельних елементів та вуглеводнів, на поверхню надходять води, що містять природні радіонукліди – ізотопи урану та радію. Це створює серйозну проблему для очищення цих вод. За допомогою оксиду графену їх можна очищати, що значно покращує екологію біля навколо родовищ. Крім радіонуклідів оксид графену має високу ефективність при очищенні від важких металів, що дає можливість використовувати його в будь-яких системах водоочищення.

В останні роки неодноразово робилися спроби введення квазідвовимірних шарів графену в макроскопічні тривимірні структури.

Однак якість таких зразків залишала бажати кращого, в першу чергу через сильну дефектність самих листів і великий опір міжшарових контактів.

Китайські фахівці запропонували нову стратегію синтезу графенових макроструктур для дезактивації: вона дозволяє виготовляти зразки з піноподібною морфологією – графенову піну.

Технологія є такою. Шляхом розкладання метану при 1000°C отримували графенові плівки і осаджували їх на внутрішні поверхні нікелевого пористого шаблону, а потім покривали тонким шаром поліметилметакрилату. Потім стравлювали нікель у розчині HCl або FeCl_3 (поліметилметакрилат потрібен, щоб перешкоджати колапсу тривимірної графенової сітки в процесі стравлювання). Після видалення поліметилметакрилату ацетоном залишалася пластинка пенографена завтовшки 0.1-0.6 мм і поперечним розміром ~ 10 см.

Електронна мікроскопія, що просвічує, показала, що стінки графенового каркаса неоднорідні за товщиною і утворені в середньому трьома шарами графену. При інфільтрації графенової піни полідиметилсилоксаном виходить гнучкий композит графен/ПДМС, провідність якого за змістом графена всього 0.5% становить ~ 10 .

Це на шість порядків вище, ніж у композитах оксиду графену, які раніше виходили іншими методами. Провідність графен/ПДМС максимальна при п'яти шарах графена - вона майже така сама, як у чистого (без полімерного наповнювача) пенографена. Замість ПДМС з тим самим успіхом можна використовувати й інші полімери (наприклад, епоксидну смолу).

Крім відмінної провідності, композити характеризуються високою механічною міцністю. Вони можуть знайти застосування в різних областях - від біомедицини до суперконденсаторів та дезактивації територій від радіонуклідів.

Застосування на практиці

Графенова піна може очищати воду від радіоактивного урану не гірше ніж оксид графену.

Відомо, що уран здатний потрапляти у джерела води із природних відкладень у гірських породах. Свою лепту вносять також атомні станції та гірничодобувні підприємства. Проблема в тому, що радіоактивний матеріал, що завдає шкоди здоров'ю, невидимий. Нова розробка дозволить вирішити складну проблему не лише без особливих витрат, а й із високою ефективністю.



Рис 4.1 – Електричне осадження іонів урану при використанні графенової піни

Можна створити багаторазовий фільтр із піни оксиду графену. Спочатку через нього пропускається електричний заряд, що притягує іони урану до поверхні піни. Після зміни напрямку заряду радіоактивний гідроксид урану доступний для збирання, а фільтр готовий до повторного використання.

Графен виступає як магніт, при цьому такий недорогий фільтр можна модифікувати для очищення від інших забруднень, у тому числі ртуті, свинцю та кадмію.

Щоразу при використанні графенова піна вловлює урану вчетверо більше власної ваги, і це може досягти екстракційної здатності 4000 мг на грам, що набагато ефективніше порівняно з іншими методами.

Метод Хаммерса

Також на основі методу Хаммерса [35] можна розробити, синтезувати та охарактеризували оксид графену з певними дефектами в молекулярній структурі. Ці особливості покращують поглинаючі властивості матеріалу в 15 разів. Цей класичний метод одержання оксиду графену з використанням процесу вибухового термічного розкладання. В результаті в графені з'являються дефекти вуглецевої структури, які "уловлюють" катіони важких металів (тобто з позитивним електричним зарядом). У звичайному оксиді графену атоми вуглецю організовані в плоску (двовимірну) «пластину» із з'єднаних шестикутників із киснем на поверхні. У «дефектному» оксиді, подібному до описаного вище, кисень діє на графен таким чином, що створює безліч неоднорідностей. Поглинання катіонів урану відбувається через те, що карбоксильні групи розміщені на атомах кисню, розташованих на краю порожнин у структурі дефектного оксиду графену. Активне окиснення оксиду графену збільшує кількість карбоксильних груп, що збільшує його абсорбційні властивості. Двовимірні вуглецеві матеріали, до складу яких входить оксид графену, все частіше використовуються у промисловості.

Однак адсорбційні властивості ГО можуть бути істотно покращені шляхом застосування домішок наночастинок, органічних з'єднань або полімерів. Наприклад із застосуванням поліаніну

Поліанілін (рис 4.2) має високу стійкість до важких металів завдяки наявності великої кількості аміно- та іміно-функціональних груп.

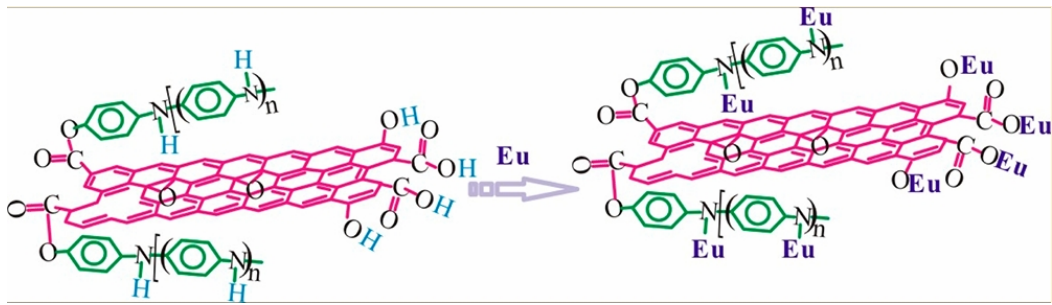


Рис 4.2. - Поліанілін

Хлоп'я ГО можуть бути отримані різними методами, зокрема методом Хаммерса.

Методика Хаммерса [35]., заснована на використанні безводної суміші концентрованої сірчаної кислоти, нітрату натрію та перманганату калію. Согласно роботі, 100 г мелкодисперсного графітного порошку та 50 г натрію натрію вводяться в 2,3 л технічної сірної кислоти та ретельно змішуються при температурі 0°C. В подальшому, продовжуючи змішування, в суспензію повільно додають 300 г перманганату калію, стежте за тим, щоб температура не піднімалася вище 20 ° С. Після цього в суспензії протягом 30 хвилин при температурі 35 ° С проводять реакцію окислення. Реакція супроводжується збільшенням об'єму суміші і виділенням бульбашок. Після завершення реакції суспензія набуває тістоподібну структуру та сіро-коричневий колір.

Паста заливається 4,6 л води при змішуванні, що призводить до бурхливого газоутворення та підвищенню температури до 98 ° С. При цій температурі отримана суспензія витримується протягом 15 хв. По закінченню зазначеного часу суспензія заливається 14 л води, що містить 3% перекису водню, що сприяє відновленню залишків перманганату калію та марганцю оксиду до безцветного розчинного сульфату марганцю. У результаті обробки перекисом водню суспензія набуває ярко-жовтого кольору.

Фільтрація суспензій призводить до утворення жовто-коричневої маси, багатогранне промивання якого в більшій кількості теплової води дозволяє позбавитися практично від усіх домішок і одержати суспензію чистої оксиду

графіту у воді. Для обезводнення матеріалу використовують центрифугою з подальшою вакуумною обробкою при 40°C в присутності фосфорного ангідриду P₂O₅. Хімічний склад отриманої окису графіту визначається на підставі аналізу продуктів згорання матеріалу. Досліди показують, що матеріал містить 47% вуглецю, 28% кисню та 23% води та домішки золи (на рівні 2%).

Шари оксиду графену, що містяться в водній суспензії, володіють значним негативним зарядом, що обумовлено приєднанням присутніх у воді катіонів. Це призводить до електростатичного відбивання графенових шарів у воді, що облегшує їх розділення та підвищує стабільність суспензії.

Мелкодисперсний оксид графіту, отриманий за допомогою модифікованого методу Хаммерса [35], заливався водою підвищеної ступені очищення до утворення коричневої суспензії, яка потім піддавалася діалізу з метою повного видалення залишків солей і кислот. Концентрація суспензії складала 0,05% по масі. Розподіл оксиду графіту на ОГ пройшов у результаті УЗО суспензії протягом 30 хв. З метою видалення частинок оксиду графіту, що не пройшли розтину, суспензія протягом 30 хвилин піддавалася центрифугуванню з частотою 3000 оборотів у хвилину (радіус ротора становив 14 см). З метою подальшого відновлення графену з ОГ 5 мл суспензії змішали в ампулі з 5 мл води, 5 мл 35%-ного водного розчину гідразину та 35 мл 28% -ного водного розчину аміаку. Масове співвідношення гідразину к ОГ складало 7:10. Після змішування протягом декількох хвилин ампула поміщалася в водяну баню, де трималася протягом години при ~ 95 ° С. Отриманий таким способом суспензія, що містить графенові листи, використовувалася далі для вивчення та отримання плівок. Після завершення процедури відновлення залишків гідразину видаляються за допомогою діалізу.

Для отримання графенової паперу суспензія піддана фільтрації з використанням фільтра діаметром 47 мм із розміром пор 0,2 мкм.

Отримані зразки листів графен, заповнюючих суспензію, досліджені методами спектроскопії в ультрафіолетовій (УФ) і видимій області в режимі поглинання і пропускання. У процесі відновлення графенових листів їх середній розмір безперервно змінюється за допомогою аналізатора часток. Спектри відображення графічних плівок вимірювалися методом ІК фур'є-спектроскопії. Для отримання образів листів графена використовується АСМ, що працює в режимі пропуску.

Дослідження показують, що стабільність суспензії вельми чутлива до наявності залишкових домішок солей металу і кислот, які часто присутні у вихідному оксиді графіту. Ці домішки можуть нейтралізувати заряд графенових шарів, що призводить до погіршення стабільності. З метою збільшення щільності заряду на графенових листах до вихідного розчину додається аміак, присутність якого підвищує значення рН до 10. Летючий аміак легко видаляється з зразків графену в процесі формування плівок або композитів. Підвищення значення рН розчину сприяє також надмірний вміст гідразину, який, однак, обмежений у застосуванні в силу своєї токсичності.

Було встановлено, що в процесі відновлення графенові шари, що знаходяться на межі вода/повітря, виявляють тенденцію до агломерації.

ВИСНОВКИ

В роботі розглянуті існуючі методи дезактивації об'єктів, забруднених радіонуклідами та (або) важкими металами. На підставі проведеного аналізу, обговорюються перспективи використання таких новітніх матеріалів як полімер-стабілізований оксид графену в задачах дезактивації. Припускаючи, що фізичний механізм дезактивації за допомогою графену полягає, головним чином, в адсорбції радіонуклідів поверхнею, яка містить стабільний графен і зважаючи на адитивний (накопичувальний) характер адсорбції зроблено висновок про переваги складних топологічних фаз графену (зокрема пінних) над примітивними (плоско-шаровими) завдяки збільшенню концентрації та підвищенню енергією активних центрів адсорбції.

Переробка графенових сполук у пінних фракціях з метою видалення та утилізації здійснюється шляхом за діяння достатньо простих технологій (конденсація) і не вимагає значних ресурсів.

Очевидною перевагою графенових технологій дезактивації із використанням його пінних фракцій є можливість здійснення дезактивації на великих масштабах у тому числі об'єктів із власною складною морфологією.

Все перелічене дає можливість розглядати графенову технологію дезактивації в якості новітньої інноваційної технології очистки та захисту.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Лисичкин В.А., Шелепин В.А., Боїв Б.В. Захід чи цивілізації рух до ноосфери (екологія з різних сторін). М.: ЦГ-Гарант, 1997. 352 с.
2. Міллер Т. Життя у навколишньому середовищі / Пер. с англ. У 3 т. Т.1. М., 1993; Т.2 М., 1994. Т.2. М; 1993.
3. Авсеенко В.Ф. Дозиметрические и радиометрические приборы и измерения. Киев: Урожай, 1990. 144.
4. Герасимов О.І. Теоретичні основи технологій захисту навколишнього середовища : Навчальний посіб. / ОДЕКУ. Одеса: ТЕС, 2018. 228 с.
5. Gafarova V. V. Safe methods of radioactive waste utilization // J . Sib . Fed . Univ . Eng . technol . 2016 . № 9 (4) . Pp . 585—597.
6. Герасимов О.І. Структура та динаміка гранульованих матеріалів. // Доповіді НАН України. 2010. №11. С.59-65.
7. Омелянюк М. В. Дезактивация нефтепромышленного оборудования от природных радионуклидов // Экология и промышленность России . 2013. № 2 . С . 4—9.
8. Ключков В. Н., Рубцов В. И. Дезактивация средств индивидуальной защиты при ликвидации последствий радиационной аварии: опыт Чернобыля и его применение в современных условиях // Медицинская радиология и радиационная безопасность . 2016 . № 4 . С . 19—23 .
9. Tazrart A., Berard P., Leiterer A., Me´ne´trier F. Decontamination of radionuclides from skin: an overview // Health Phys . 2013 . Vol . 105 (2) . Pp . 201—207
10. Зимон А. Д., Пикалов В. К. Дезактивация . М . : ИздАТ, 1994 . 336 с
11. Герасимов О.І. Фізика гранульованих матеріалів : Монографія / Одеський державний екологічний університет. Одеса: ТЕС, 2015. 264 с.

12. Van Den Avyle J. A., Melgaard D., Molecke M., Pal U., Bychkov S. I. Optimization of Thermochemical, Kinetic, and Electrochemical Factors Governing Partitioning of Radionuclides during Melt Decontamination of Radioactively Contaminated Stainless Steel . NTIS Reports . 2004

13. Leonardi N. M., Tesán F. C., Zubillaga M. B., Salgueiro M. J. Radioactivity Decontamination of Materials Commonly Used as Surfaces in General-Purpose Radioisotope Laboratories // Journal of Nuclear Medicine Technology . 2014 . Vol . 42 (4) . Pp . 292—295

14. Савкин А. Е., Карлина О. К., Васильев А. П. и др. Испытания ультразвуковой установки для дезактивации металлических радиоактивных отходов // Безопасность окружающей среды . 2007 . № 3 . С . 38—41

15. Katsnelson M. I. Graphene: Carbon in Two Dimensions. — New York: Cambridge University Press, 2012. — P.366 .

16. Gerasymov O.I. Structure and Photonics of discrete meso-scaled anisotropic systems : Monography / Odesa State Environmental University. Odesa: TES, 2018, 242p.

17. Yubing Sun, Dadong Shao, Changlun Chen, Shubin Yang, and Xiangke Wan. Highly Efficient Enrichment of Radionuclides on Graphene Oxide-Supported Polyaniline. Environ. // Sci. Technol. 2013. Vol. 47. P. 9904-9910.

18. A.Yu.Romanchuk, A.S.Slesahev, S.N.Kalmykov, D.V.Kosynkin and J.M.Tour. Graphene oxide for effective radionuclide removal // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013.

19. Герасимов О.І., Кільян А.М., Андріанова І.С., Курятников В.В., Співак А.Я. Технології дезактивації радіаційних забруднень за допомогою новітніх матеріалів: адсорбція у графенових матрицях // Матеріали НАЦІОНАЛЬНОГО ФОРУМУ «Поводження з відходами в Україні: законодавство, економіка, технології» (22-23 листопада 2018, м. Київ), С. 189-194.

20. Курятников В.В. Роль поверхностных свойств диспергированного угля в процессах его воспламенения // Физика горения и взрыва. 1983. Т. 19, № 5. С. 18-21.
21. Z.Chen et al., Nature Mater. **10**, 424 (2011). 22.
22. Yasunari, T.J., Stohl, A., Hayano, R.S., Burkhardt, J.F., Eckhardt, S., and Yasunari, T., 2011, Cesium137 deposition and contamination of Japanese soils due to the Fukushima nuclear accident, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 108 (49), 19530–19534.
23. Кібяков В.І., Кільян А.М., Андріанова І.С. Сучасні технології дезактивації з використанням технологічних фаз графену // Тези студентської наукової конференції Одеського державного екологічного університету (15-18 квітня 2019р). С.374-375.
24. Герасимов, О. І. Радіоекологія: іонізуюче випромінювання і навколишнє середовище : Конспект лекцій. Одеса: ТЕС, 2009. 40 с.
25. Wang, X., Chen, L., Wang, L., Fan, Q., Pan, D., Li, J., Chi, F., Xie, Y., Yu, S., Xiao, C., Luo, F., Wang, J., Wang, X., Chen, C., Wu, W., Shi, W., Wang, S., and Wang, X., 2019, Synthesis of novel nanomaterials and their application in efficient removal of radionuclides, Sci. China Chem., 62 (8), 933–967.
26. Nishihara, K., Yamagishi, I., Yasuda, K., Ishimori, K., Tanaka, K., Kuno, T., Inada, S., and Gotoh, Y., 2015, Radionuclide release to stagnant water in the Fukushima-1 nuclear power plant 1, J. Nucl. Sci. Technol., 52 (3), 301–307.
27. Foreman, M.R.S.J., 2015, An introduction to serious nuclear accident chemistry, Cogent Chem., 1 (1), 1049111.
28. Uchida, S., and Tagami, K., 2007, Soil-to-plant transfer factors of fallout ¹³⁷Cs and native ¹³³Cs in various crops collected in Japan, J. Radioanal. Nucl. Chem., 273 (1), 205–210. [8] Matsuda, N., and Nakashima, S., 2014, Radioactive cesium in water and soil and its adsorption to rice plant (interim report) (in Japanese), Radiat. Saf. Manage., 13 (1), 84–91.
29. Nguyen, H.T., Tsujimoto, M., and Nakashima, S., 2019, Study on paddy soil in Fukushima using Mössbauer spectroscopy, Hyperfine Interact., 240 (1), 122

30. Герасимов О.І. Технології захисту навколишнього середовища : Підручник. Одеса: ТЕС, 2019. 268 с.
31. Tsujimoto, M., Miyashita, S., Nguyen, H.T., and Nakashima, S., 2020, Monthly change in radioactivity concentration of ^{137}Cs , ^{134}Cs , and ^{40}K of paddy soil and rice plants in Fukushima Prefecture, *Radiat. Saf. Manage.*, 19, 10–22.
32. Basuki, T., Miyashita, S., Tsujimoto, M., and Nakashima, S., 2018, Deposition density of ^{134}Cs and ^{137}Cs and particle size distribution of soil and sediment profile in Hibara Lake area, Fukushima: An investigation of ^{134}Cs and ^{137}Cs indirect deposition into lake from surrounding area, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 316 (3), 1039–1046.
33. Shizuma, K., Fujikawa, Y., Kurihara, M., and Sakurai, Y., 2018, Identification and temporal decrease of ^{137}Cs and ^{134}Cs in groundwater in Minami–Soma City following the accident at the Fukushima Dai-ichi nuclear power plant, *Environ. Pollut.*, 234, 1–8.
34. Steinhauser, G., Brandl, A., and Johnson, T.E., 2014, Comparison of the Chernobyl and Fukushima nuclear accidents: A review of the environmental impacts, *Sci. Total Environ.*, 470-471, 800–817.
35. Hummers W.S. (Jr.), Offeman R.E. Preparation of graphitic oxide // *Journal American Chemistry Society*. 1958. Vol. 80(6). P. 1339-1339.
36. Ayabe, Y., Hijii, N., and Takenaka, C., 2017, Effects of local-scale decontamination in a secondary forest contaminated after the Fukushima nuclear power plant accident, *Environ. Pollut.*, 228, 344–353.
37. Koarashi, J., Atarashi-Andoh, M., Nishimura, S., and Muto, K., 2020, Effectiveness of decontamination by litter removal in Japanese forest ecosystems affected by the Fukushima nuclear accident, *Sci. Rep.*, 10 (1), 6614.
38. IAEA, 2015, The Fukushima Daiichi Accident: Technical Volume 5–Post-Accident Recovery, International Atomic Energy Agency, Vienna, <https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/>