

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М. В. ЛОМОНОСОВА
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи



Бахия Тамуна

**Углеродные материалы для извлечения радионуклидов и
органических веществ из техногенных и природных растворов**

Специальность 1.4.13 Радиохимия

Специальность 1.4.15 Химия твердого тела

диссертация

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

НАУЧНЫЕ РУКОВОДИТЕЛИ:
академик, д.х.н. Калмыков Степан Николаевич
член-корреспондент, д.х.н. Хамизов Руслан Хажсетович

Москва – 2024 год

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	8
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	13
1.1. Углеродные материалы	13
1.1.1. Оксид графена	13
1.1.2. Восстановленный оксид графена.....	20
1.1.3. Активация поверхности углеродного материала	26
1.1.4. Аэрогели.....	28
1.2. Применение углеродных материалов	36
1.2.1. Сорбция трибутилфосфата из азотнокислых растворов	36
1.2.1.2. Сорбция нефти и нефтепродуктов.....	39
1.2.2. Сорбция катионов радионуклидов	40
1.2.3. Емкостная деионизация водных растворов	45
1.3. Заключение к литературному обзору. Обоснование выбора темы работы.....	55
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	58
2.1. Материалы и реактивы	58
2.2. Методики синтеза углеродных материалов.....	59
2.2.1. Синтез активированного биочара.....	59
2.2.2. Получение модифицированных матриц	59
2.2.3. Получение серии окисленных активированных образцов ОГ	61
2.2.4. Синтез окисленного активированного биочара	61
2.2.5. Синтез «легкого» аэрогеля	62
2.2.6. Синтез «плотного» аэрогеля	64
2.2.7. Получение мезопористого активированного углерода	64
2.3. Методы исследования	65
2.3.1. Расчет плотности гидрофобных образцов	67
2.3.2. Измерение удельной площади поверхности и распределения пор по размерам ...	67
2.4. Эксперименты с ячейкой для емкостной деионизации воды.....	70
2.4.1. Автоматизация процесса сбора аликвот и данных	72
2.5. Сорбционные эксперименты с радионуклидами.....	72
2.5.1. Сорбционные эксперименты с U(VI)	72
2.5.2. Сорбционные эксперименты с Am(III)	72
2.6. Сорбционные эксперименты с трибутилфосфатом.....	73
2.7. Сорбционные эксперименты с нефтью и нефтепродуктами.....	74
3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	75
3.1. Сорбция трибутилфосфата углеродными материалами.....	75
3.1.1. Характеризация синтезированных образцов	75
3.1.2. Сорбция ТБФ на углеродных материалах	79
3.1.3. Сорбция Am(III) на углеродных материалах из растворов азотной кислоты	83
3.1.4. Регенерация углеродных сорбентов после сорбции ТБФ	84
3.2. Высокопористые материалы для сорбции нефти и нефтепродуктов.....	89
3.3. Окисление углеродных материалов для сорбции катионов радионуклидов.....	100
3.3.1. Обоснование выбора метода окисления углеродных материалов	100
3.3.2. Характеризация образцов окисленных углеродных материалов	102

3.3.3.	Сорбция U(VI) на окисленных образцах	106
3.3.4.	Сорбция катионов радионуклидов из природных вод.....	117
3.4.	Емкостная деионизация водных растворов.....	118
3.4.1.	Обоснование выбора методов синтеза электродных материалов	118
3.4.2.	Физические свойства полученных образцов композитного аэрогеля.....	123
3.4.3.	Характеризация поверхности синтезированных аэрогелей.....	124
3.4.4.	Высокопористые углеродные материалы в процессах емкостной мембранной деионизации.....	129
Заключение.....		141
Выводы.....		143
Список использованной литературы.....		144

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ, ПРИВЕДЕННЫХ В РАБОТЕ

ВОГ – восстановленный оксид графена

ГР – графен

д-ОГ – дефектный оксид графена

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ДЭС – двойной электрический слой

ЕД – емкостная деионизация

ЕМД – емкостная (мембранная) деионизация

ЖС-спектрометрия – жидкостно-сцинтилляционная спектрометрия

ЖРО – жидкие радиоактивные отходы

ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия

Метод БДХ – метод Баррета-Джойнера-Халенды

Модель БЭТ – модель Брунауэра-Эммета-Теллера

МС-ИСП – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

КР – комбинационное рассеяние

K_d – коэффициент распределения

МУНТ – многослойные (многостенные) углеродные нанотрубки

ОГ – оксид графена

ПВП – поливинилпирролидон

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

СВЧ-излучение – сверхвысокочастотное излучение (2,45 ГГц)

ТБФ – трибутилфосфат

ТГА – термогравиметрический анализ

УНТ – однослойные (одностенные) углеродные нанотрубки

УФ-видимая спектроскопия – ультрафиолетовая-видимая спектроскопия

ЯТЦ – ядерный топливный цикл

НАЗВАНИЯ ОБРАЗЦОВ:

а-ВОГ – активированный восстановленный оксид графена

а-биочар – активированный биочар

а-ОГ – активированный оксид графена

а-ОГ_6ч – активированный оксид графена, окисленный в течение 6 часов

а-ОГ_1Д – активированный оксид графена, окисленный в течение 1 дня

а-ОГ_3Д – активированный оксид графена, окисленный в течение 3 дней

а-ОГ_5Д – активированный оксид графена, окисленный в течение 5 дней

а-ОГ_7Д – активированный оксид графена, окисленный в течение 7 дней

а-ОГ_14Д – активированный оксид графена, окисленный в течение 14 дней

EXAFS – Extended X-ray absorption fine structure spectroscopy, спектроскопия в области протяженной тонкой структуры рентгеновского поглощения

ОСНОВНАЯ ТЕРМИНОЛОГИЯ В ОБЛАСТИ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В рамках данной работы были использованы определения, приведенные в статье [1].

ГРАФЕН – лист толщиной в один атом, образованный гексагонально расположенными атомами углерода в sp^2 -состоянии. Данный лист не является составной частью углеродного материала, он может быть свободно подвешен или прикреплен к подложке, представляющий собой другой материал. Размеры листа могут варьироваться от нескольких нанометров до микрометров.

ДВУХСЛОЙНЫЙ ГРАФЕН, ТРЕХСЛОЙНЫЙ ГРАФЕН – 2D-материалы, которые могут быть либо в виде отдельных пленок или чешуек, либо в виде покрытий, связанных с подложками. Материал состоит из двух или трех четко определенных, уложенных друг на друга графеновых слоев.

МНОГОСЛОЙНЫЙ ГРАФЕН – двумерный материал, который представляет собой отдельные чешуйки или покрытия на определенных подложках. Материал состоит из небольшого числа, от 2 до 10, четко определенных, сложенных друг на друга графеновых листов. Графеновый слой имеет протяженные поперечные размеры. Углеродные пленки, содержащие прерывистые или фрагментированные слои графена очень малого поперечного размера, следует называть «тонкими углеродными пленками».

МАЛОСЛОЙНЫЙ ГРАФЕН – подмножество многослойного графена, в котором количество слоев примерно равняется – 2–5.

НАНОЛИСТ ГРАФЕНА – лист гексагонально расположенных, связанных sp^2 -связями, атомов углерода толщиной в один атом, не являющийся составной частью углеродного материала, но свободно подвешенный или прикрепленный к подложке из другого материала и имеющий поперечный размер менее 100 нм.

Примечание: Термин «нанолит графена» в настоящее время широко используется в литературе для обозначения всех графеновых материалов, но такое использование «графенового нанолита» не рекомендуется, поскольку оно мешает более логичному его использованию для описания важного подмножества графеновых материалов с поперечным размером в наномасштабе (<100 нм).

ГРАФЕНОВЫЙ МИКРОЛИСТ – лист гексагонально расположенных, связанных sp^2 -связями, атомов углерода толщиной в один атом, не являющийся составной частью углеродного материала, но свободно подвешенный или прикрепленный к подложке из другого материала и имеющий поперечный размер от 100 нм до 100 мкм.

Примечание: Этот термин рекомендуется использовать вместо более общего понятия «графен», когда есть необходимость подчеркнуть микрометрическую шкалу поперечного измерения в тех случаях, когда данный показатель является ключевым для свойств или поведения.

ОКСИД ГРАФЕНА – химически модифицированный графен, полученный путем окисления, данный процесс сопровождается сильным окислением базальной плоскости. Оксид графена – монослойный материал с большим содержанием кислорода, характеризующийся атомным соотношением C:O – от 2 до 3 (обычно данное значение ближе к 2).

ОКСИД ГРАФИТА – сыпучее вещество, полученное путем окисления графита, посредством процессов, которые приводят к функционализации базальной плоскости и увеличению расстояния между слоями. Оксид графита может расслаиваться в растворе с образованием монослойного оксида графена или частично расслаиваться с образованием

малослойного оксида графена.

ВОССТАНОВЛЕННЫЙ ОКСИД ГРАФЕНА – материал, который был получен в результате восстановительной обработки оксида графена химическими, термическими, микроволновыми, фотохимическими, фототермическими или микробными/бактериальными методами, направленные на снижение общего содержания кислорода.

ГРАФЕНОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ (также материалы на основе графена, графеновые наноматериалы, графен-содержащие наноматериалы) – общие термины для совокупности 2D-материалов, определенных выше и содержащих слово «графен», включая многослойные материалы ($N < 10$), химически модифицированные формы (ОГ, ВОГ) и материалы, изготовленные с использованием графена, оксида графена или другого графенового материала в качестве исходного материала.

Также необходимо ввести еще дополнительные определения в области терминологии углеродных нанотрубок и высокопористых материалов, которые также будут фигурировать в дальнейшем.

ОДНОСТЕННАЯ УГЛЕРОДНАЯ НАНОТРУБКА – материал, занимающую промежуточное положение между фуллеренами и графеном, с диаметром от десятых до нескольких десятков нм и длиной от 1 мкм до нескольких см. Как идеальное представление одностенных углеродных нанотрубок может выступать вырезка их двумерной гексагональной решетки атомов углерода, которые свернуты вдоль одного из векторов решетки Браве для формирования полого цилиндра [2].

МНОГОСТЕННАЯ УГЛЕРОДНАЯ НАНОТРУБКА – материал, состоящий из вложенных друг в друга одностенных углеродных нанотрубок, связанными между собой ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. Расстояние между соседними одностенными углеродными нанотрубками близко к значению 0,34 нм (данное значение соответствует и расстоянию между соседними плоскостями кристаллического графита). Данные трубки похожи на прямые и параллельные углеродные слои Оберлина, Эндо и Коямы, которые представляют собой цилиндры, расположенные вокруг полой трубки. Термин «многослойные углеродные нанотрубки» также иногда используют для обозначения углеродных нанотрубок с двойными и тройными стенками [3].

АЭРОГЕЛЬ – высокопористый материал с плотностью, сравнимой с плотностью газов. Материал, представляющий собой гель, в котором жидкая фаза полностью замещена газообразной [4].

ГИДРОГЕЛЬ – аэрогель, приведенный в контакт с водой или водными растворами. Гель, в котором вода является дисперсионной средой [4].

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования

Важной и нерешенной проблемой ядерной энергетики на сегодняшний день является обращение с жидкими радиоактивными отходами (РАО), в том числе минимизация их объемов. Разнообразие технологических процессов на стадиях добычи урана, производства ядерного топлива, деятельности атомных электростанций, переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) приводит к образованию отходов различного химического состава. Это определяет актуальность разработки новых материалов и подходов к извлечению содержащихся в РАО компонентов. Во-первых, это извлечение радионуклидов, которые могут присутствовать в различных физико-химических формах в зависимости от элемента и условий. При этом для большинства актинидов и продуктов деления характерно присутствие в водных растворах в виде катионов. Во-вторых, использование жидкостной экстракции при переработке ОЯТ приводит к частичному поступлению органических веществ (экстрагентов, растворителей) в водные растворы, что сильно затрудняет дальнейшее обращение с ними и требует решения задачи их извлечения. Среди новых подходов к извлечению содержащихся в РАО компонентов стоит выделить такой метод как емкостная деионизация, который поможет в процессе удаления из жидких отходов максимально возможного количества воды и получении радиоактивного концентрата в минимальном объеме, что позволит значительно уменьшить объемы вторичных отходов.

Углеродные материалы перспективны для решения многих актуальных научно-технических задач. К основным достоинствам этих материалов относятся высокие значения удельной площади поверхности, низкая токсичность, низкий удельный вес и возможность сжигания для минимизации вторичных отходов, а также возможность использования доступного сырья для синтеза. Возможность существования углерода в различных формах, а также легкость модификации и активации поверхности приводит к высоким перспективам данного класса материалов.

Цель работы – поиск углеродных материалов с заданными характеристиками для извлечения радионуклидов, органических загрязнителей и емкостной деионизации водных растворов. Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие **задачи**:

1. Получение и характеристика углеродных материалов с заданными свойствами.
2. Выявление закономерностей сорбции органических веществ на примере трибутилфосфата (ТБФ) на поверхности углеродного материала из техногенных растворов.
3. Определение характеристик материалов, необходимых для эффективной сорбции катионов радионуклидов из водных растворов.

4. Определение закономерностей процессов емкостной мембранной деионизации (ЕМД) при использовании различных материалов электрода, применимых для неселективной очистки природных и техногенных растворов.

Научная новизна

1. Впервые было показано, что именно восстановленные углеродные материалы с высокой удельной поверхностью могут быть использованы для извлечения ТБФ из разбавленных растворов азотной кислоты.
2. Был предложен новый метод окисления углеродных материалов, увеличивающий содержание преимущественно карбоксильных групп. Установлено, что увеличение количества карбоксильных групп в углеродном материале увеличивает сорбцию U(VI).
3. Впервые был предложен метод получения электропроводящего гидрофильного композитного аэрогеля из восстановленного оксида графена и углеродных нанотрубок без каких-либо добавок, позволяющий получить материал с низкой плотностью и необходимым сочетанием мезо- и макропористости, а также минимальным вкладом микропор.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Результаты сорбции ТБФ на углеродных материалах улучшаются по мере увеличения удельной площади поверхности. Синтезированные в работе углеродные материалы с удельной поверхностью $\sim 2900 \text{ м}^2/\text{г}$ обеспечивают рекордные значения коэффициента распределения ($22500 \pm 1400 \text{ мл/г}$) для ТБФ из $0,5\text{M HNO}_3$. В растворе 3M HNO_3 происходит окисление поверхности материала, что делает невозможным использование углеродных материалов для извлечения ТБФ при данных условиях.
2. Сорбция U(VI) на углеродных материалах определяется степенью окисленности поверхности, а именно, наличием большого количества карбоксильных групп, и практически не зависит от доступной площади в исследуемых процессах. Окисление активированных углеродных материалов позволяет достичь рекордных значений по сорбционной емкости по U(VI) ($7040 \pm 520 \text{ мкмоль/г}$ при pH 5,1).
3. Сверхпористые (более 99 %) углеродные композитные аэрогели плотностью не более $0,02 \text{ г/см}^3$, характеризующиеся хрупкостью образующихся монолитов, не эффективны в динамических процессах емкостной мембранной деионизации. Для статического режима была получена электросорбционная емкость для углеродного аэрогеля, равная 67 мг/г (по NaCl), что превышает все известные и ранее опубликованные значения.
4. Основными ограничениями в динамике процесса деионизации являются процессы электродиффузионного переноса в объеме электродов. В процессе емкостной мембранной

деионизации работает лишь небольшая часть мезопор, расположенных на поверхности электродов, находящихся ближе всего к потоку.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Синтезированные углеродные материалы с высокими значениями удельной площади поверхности эффективны для очистки азотнокислых растворов от растворенного ТБФ, что делает их перспективными для очистки технологических растворов от экстрагента. Предложенный процесс десорбции открывает возможность повторного использования разбавленных растворов и самих сорбирующих материалов. Получены рекордные значения коэффициента распределения ТБФ K_d 22500 ± 1400 мл/г из 0,5М HNO_3 .
2. Предложен метод модификации углеродных материалов, приводящий к увеличению доли карбоксильных групп на поверхности, который может использоваться и для активации материала, полученного из дешевого природного сырья. Данный метод позволяет значительно снизить стоимость высокоэффективных сорбентов для катионных форм радионуклидов. Впервые были получены значения по сорбционной емкости для U(VI), равные 7040 ± 520 мкмоль/г.
3. Создана и экспериментально исследована электрохимическая ячейка, позволяющая изучать динамический процесс емкостной мембранной деионизации водных растворов. Данная ячейка может быть использована для очистки солоноватых растворов и трапных вод. Создана и апробирована математическая модель для описания процессов деионизации при применении углеродных аэрогелей с развитой структурой пор в качестве электродов, которая позволяет оценить перспективность материалов для процессов электросорбционной очистки.
4. В настоящее время совместно с Тамбовским государственным технологическим университетом осуществляется внедрение разработанных высокопористых углеродных материалов и установок по емкостной мембранной деионизации в технологические процессы при решении вопросов очистки промышленных стоков и морской воды в компании АО «Газпромнефть».

Методология и методы исследования

В работе использовались современные физико-химические методы характеристики материалов и анализа содержания радионуклидов и органических веществ: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), инфракрасная (ИК) спектроскопия, рентгенофазовый анализ (РФА), Рамановская спектроскопия, спектроскопия в области протяженной тонкой структуры рентгеновского поглощения (Extended X-ray absorption fine structure spectroscopy, EXAFS), растровая/просвечивающая электронная микроскопия, низкотемпературная адсорбция азота, термогравиметрия (ТГ), спектрофотометрия в УФ- и видимой областях, масс-

спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП), гамма-спектроскопия, жидкостная сцинтилляционная спектрометрия (ЖСС).

Соответствие паспорту научной специальности

Диссертационная работа соответствует следующим пунктам паспорта специальности 1.4.13: экстракционные, сорбционные, электрохимические, хроматографические процессы разделения в радиохимии; химия ядерного топлива; научные основы радиохимической технологии и проблемы обращения с радиоактивными отходами.

Диссертационная работа соответствует следующим пунктам паспорта специальности 1.4.15: Разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов; изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов; структура и свойства поверхности и границ раздела фаз.

Достоверность результатов работы обеспечена воспроизводимостью методик получения углеродных материалов, набором используемых современных физико-химических методов исследования образцов и применением современных научно-обоснованных подходов и теорий для анализа результатов.

Апробация работы и публикации

Результаты работы были представлены в виде устных и постерных докладов на следующих международных и российских научных конференциях: II–IV Международная научно-практическая конференция «Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение» (г. Тамбов); XVI и XIX Всероссийская школа-конференция «Актуальные проблемы неорганической химии» (г. Звенигород); X Российская конференция с международным участием «Радиохимия–2022» (г. Санкт-Петербург); VI Всероссийский симпозиум «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием (г. Краснодар); Всероссийская конференция с международным участием «Современные тенденции развития функциональных материалов» (г. Сочи); VIII Всероссийский симпозиум «Кинетика и динамика обменных процессов» (г. Москва); Ежегодный саммит молодых ученых и инженеров «Большие вызовы для общества, государства и науки–2019» (г. Сочи); VIII Всероссийская конференция с международным участием «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» (г. Воронеж); XXIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов–2017» (г. Москва); 55-ая Международная научная студенческая конференция, МНСК–2017 (г. Новосибирск); VII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (г. Москва); XVIII Международная научно-

практическая конференция студентов и молодых ученых «ХХТ–2017» (г. Томск); Международная конференция «Наноматериалы. Новые методы синтеза–2017» (г. Москва); VI Молодежная научная школа-конференция «Химия, физика, биология: пути интеграции» (г. Москва); VIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (г. Москва); Всероссийский ежегодный конкурс научно-исследовательских работ «Студент-исследователь–2018» (г. Казань); 73-и Дни науки студентов НИТУ «МИСиС» (г. Москва).

К апробации данной работы можно отнести использование ее результатов при разработке установок по очистке промышленных стоков и опреснения морской воды компанией АО «Газпромнефть».

Публикации. Основные материалы работы отражены в 8 публикациях: в 6 статьях в рецензируемых научных журналах, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI), также авторское право защищено 2 патентами Российской Федерации.

Личный вклад автора заключается в подготовке подробного литературного обзора; проведении синтеза различных углеродных материалов; разработке методик по гидрофилизации поверхности углеродных аэрогелей; проведении модификации высокопористых пенополиуретановых и меламиновых матриц углеродными материалами; сборке и тестировании ячейки для емкостной мембранной деионизации и проведение экспериментов с ее использованием; проведении экспериментов по сорбции и десорбции радионуклидов и ТБФ; проведении экспериментов по регенерации углеродных материалов; обработке результатов физико-химических методов исследования; обобщении и систематизации полученных результатов; подготовке публикаций на основе результатов по проделанной работе.

Структура и объем работы

Работа изложена на 160 страницах текста и состоит из введения, списка сокращений, основной терминологии в области углеродных материалов, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (глава 2), обсуждения результатов (глава 3), заключения, выводов, списка цитируемой литературы, приложения и благодарностей. Список цитируемой литературы насчитывает 218 наименований. Работа содержит 25 таблиц и 119 рисунков.

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Углеродные материалы

1.1.1. Оксид графена

Обработка графита сильными окислителями – традиционный метод получения оксида графена (ОГ). На сегодняшний день существует большое количество вариантов синтеза, в которых варьируются окислители, их смеси и условия процессов получения материала.

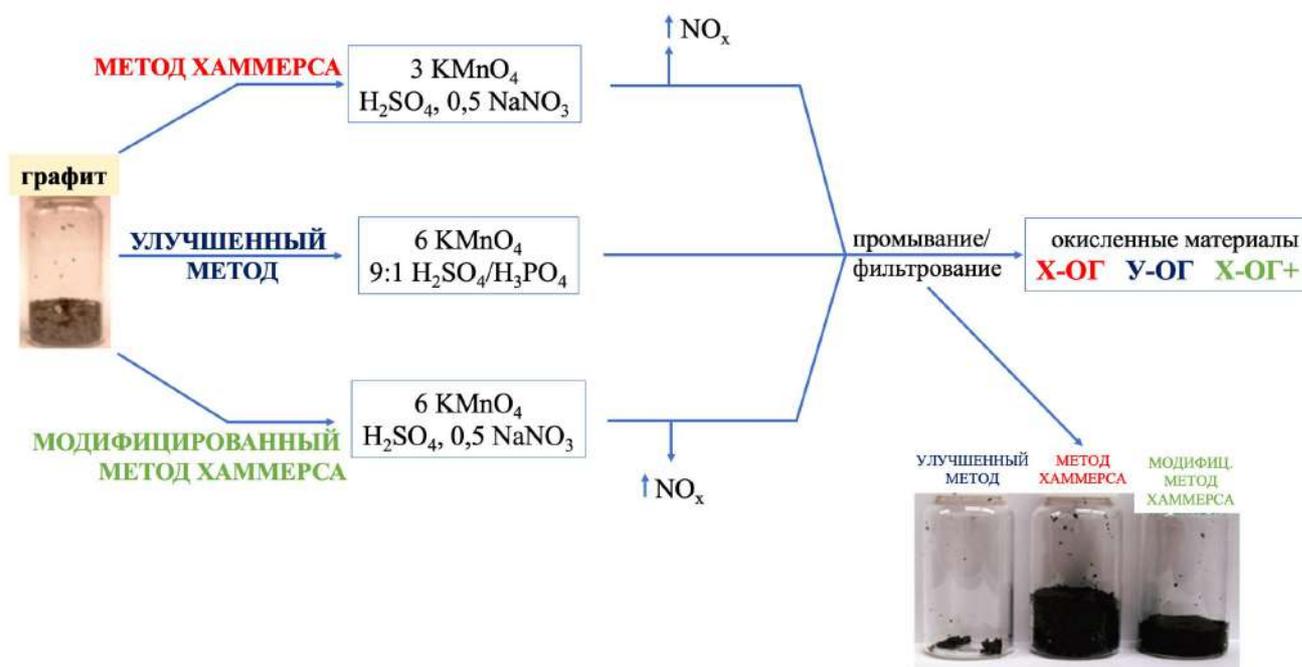
В 1859 году Б. Броди впервые провел синтез данного углеродного материала [5]. Описанный метод представлял собой обработку графита окислительной смесью – KClO_4 + дымящая HNO_3 – при повышенной температуре в 60°C . Синтез проводился в течение трех-четырех суток, реакцию окисления проводили несколько раз до завершения процесса. Как теперь становится понятным, именно он впервые синтезировал оксид графена.

В 1898 году метод получения оксида графена был модифицирован и упрощен Л. Штауденмайером добавлением к окислительной смеси серной кислоты, в связи с чем пропала необходимость проведения дополнительной, повторной стадии окисления [5,6]. При использовании данной окислительной смеси время синтеза занимало уже 1–2 суток. Данные изменения приводили к схожим результатам, полученными по методике Броди, к примеру, соотношение также $\text{C}:\text{O} \approx 2:1$, но плюсом данного метода являлось отсутствие выделения газообразных NO_2 и/или N_2O_4 [8,9].

В. Хаммерс и Р. Офферман разработали в 1957 году новую методику синтеза оксида графена, которая заключалась в обработке графита смесью концентрированной серной кислоты и перманганатом калия. Разработанный вариант был эффективен, надежен и требовал меньшего количества времени, но проводился при соблюдении сложных температурных условий [10].

Следующей модификацией метода Хаммерса является метод, в котором увеличено количество перманганата калия для проведения стадии обработки графита [10]. Соотношение реагентов было следующим – $0,5\text{NaNO}_3:6\text{KMnO}_4:\text{H}_2\text{SO}_4$ (рисунок 1.1). Модифицированный метод синтеза оксида графена требовал также соблюдения сложных температурных режимов, длительность процесса составляла уже около 5 часов.

Главными минусами вышеописанных методов являлось выделение токсичных газов – NO_2 , N_2O_4 и/или ClO_2 , также сами процессы могли быть взрывоопасны. В связи с этим Дж. Туром и его коллегами был предложен альтернативный метод синтеза, который носит название «улучшенный метод» [10]. Учеными был предложен вариант синтеза оксида графена, в котором использовалась смесь серной и ортофосфорной кислот в соотношении 9:1 и перманганат калия (рисунок 1.1). Длительность процесса была увеличена относительно предыдущих модифицированных методик – до 12 часов, но выделения NO_2 больше не наблюдалось.



ГИДРОФОБНЫЙ УГЛЕРОДНЫЙ МАТЕРИАЛ

Рисунок 1.1. Сравнение методов синтезов оксида графена. Увеличение эффективности метода – уменьшение количества недоокисленного материала [10]

В 2018 году был разработан новый «зеленый» метод синтеза оксида графена под руководством В. Жэня в Шэньянском институте исследования металлов [12]. Получение материала основано на электролитическом окислении графита, общая схема которого приведена на рисунке 1.2. Полученный оксид графена в рамках данной работы демонстрирует аналогичный состав, свойства и строение ОГ, синтезированного традиционным методом Хаммерса. Метод является более современным, но технически более сложным в воспроизведении.

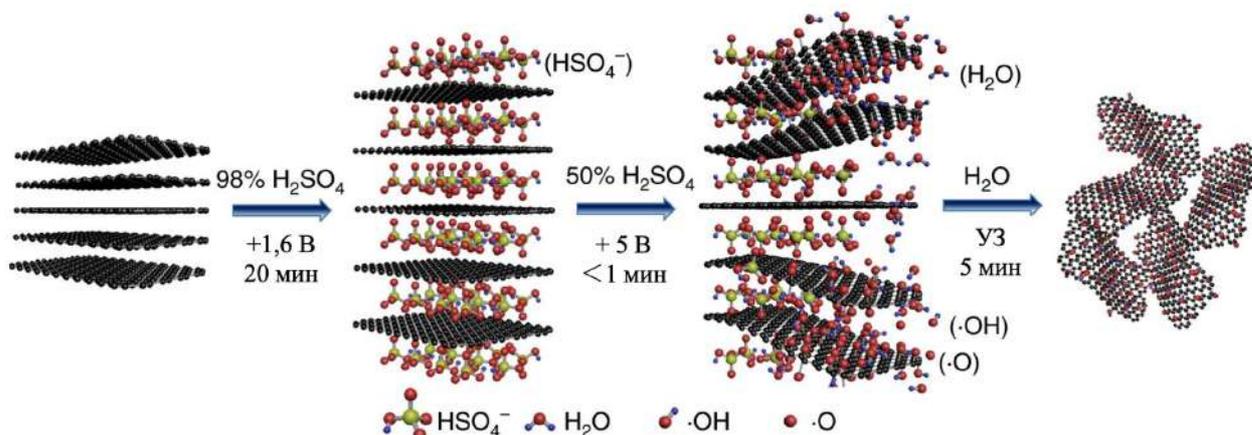


Рисунок 1.2. Схематическое изображение процесса окисления [11]

Оксид графена также может быть синтезирован методом Тан-Лау, в котором реагентом для получения углеродного материала выступает глюкоза (метод «снизу-вверх») [12]. Этот метод является более безопасным, легким и экологически чистым по сравнению с традиционными

методами синтеза, в которых используются смеси сильных окислителей. Другое важное преимущество метода Тан-Лау – это легкое управление толщиной (рисунок 1.3).

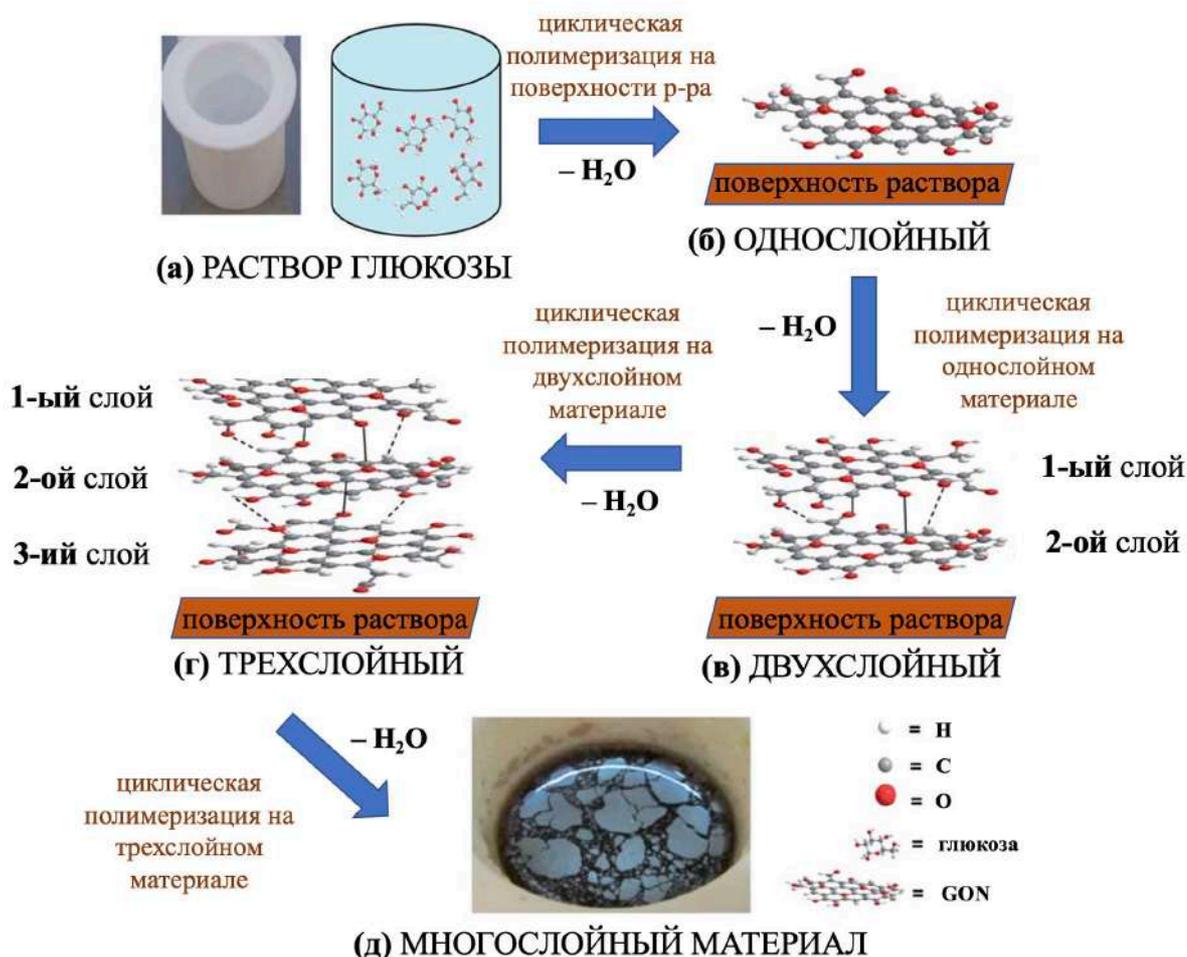


Рисунок 1.3. Схематическое представление послойного синтеза оксида графена. В гидротермальных условиях молекулы глюкозы подвергаются циклической полимеризации (а) с образованием монослойных структур (б), которые «плавают» на поверхности раствора из-за гидрофобных свойств; далее может быть выращен второй слой (в), также могут быть синтезированы трехслойные (г) и многослойные структуры (д) [12]

Главным минусом описанного метода является маленький выход реакции – образование небольшого количества углеродного материала (плавающего на поверхности раствора, рисунок 1.3) в процессе синтеза, что плохо влияет на возможность применения данного синтеза для получения высокопористых сорбентов, материалов, являющихся составной частью 3D-композитных аэрогелей, которые могли бы быть перспективны для электросорбционной очистки водных растворов.

Следующим методом синтеза графеновых структур является метод, основанный на использовании тиомочевины или мочевины и лимонной кислоты, также являющийся методом синтеза «снизу-вверх» [13]. Получение данного коллоидного раствора представляет собой одностадийный гидротермальный метод синтеза при повышенной температуре ($T=160^{\circ}C$). Механизм данной реакции приведен на рисунке 1.4.

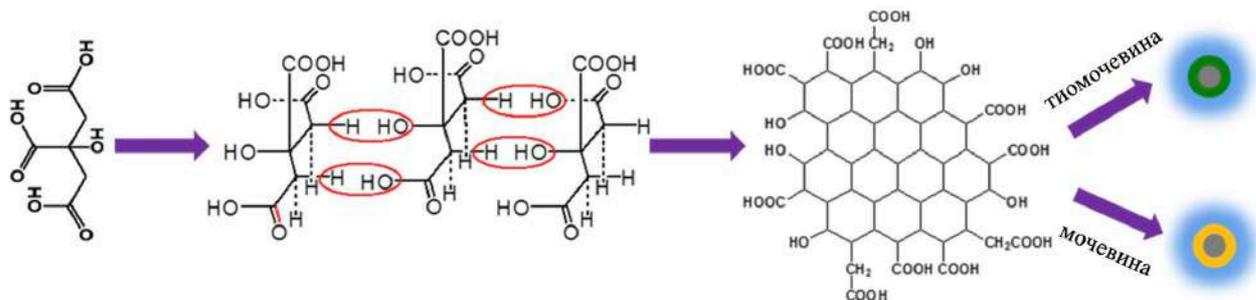


Рисунок 1.4. Механизм реакции получения графеновых структур [13]

Углеродные квантовые точки, полученные данным методом, демонстрирует однородность в распределении частиц по размеру (рисунок 1.5). Средний диаметр наночастиц ~ 3 нм. Описанный метод приводит к получению наноразмерных частиц с определенным набором функциональных групп на поверхности, зависящий от реагентов, использованных для синтеза «снизу-вверх».

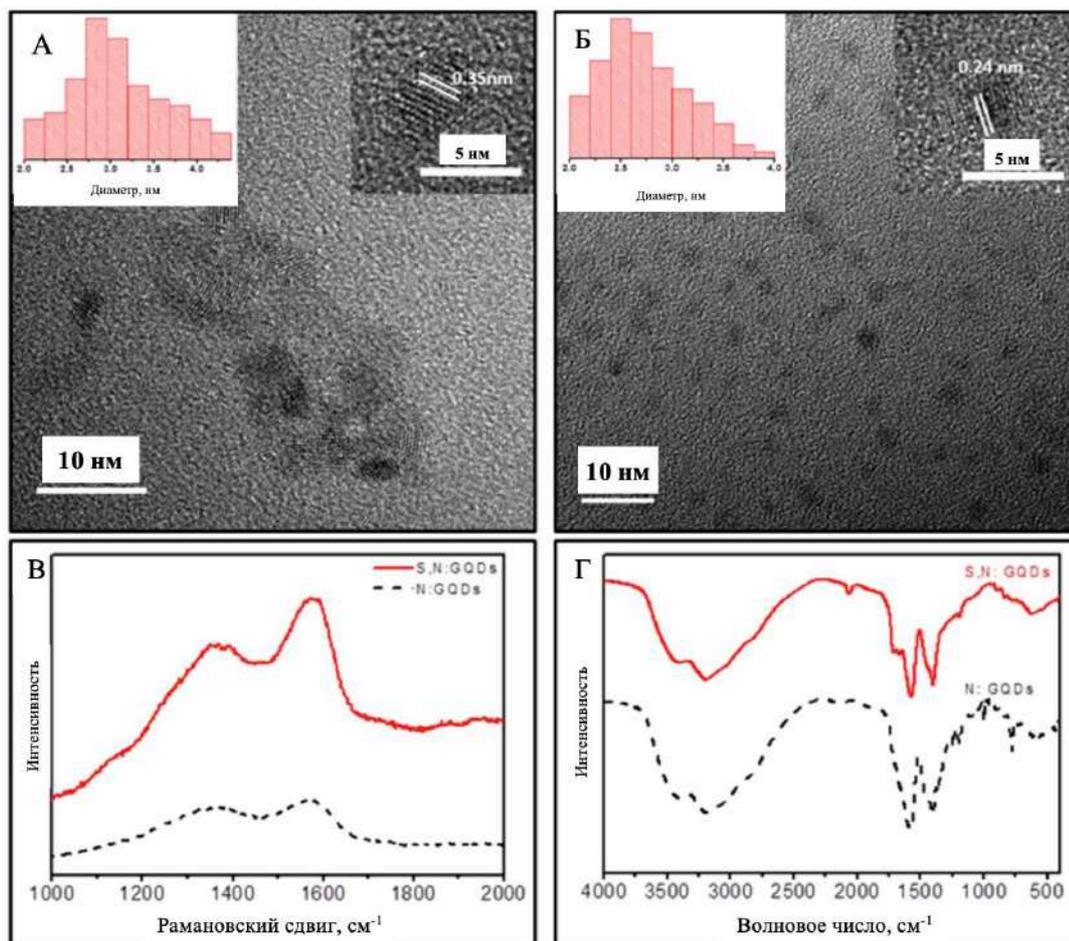


Рисунок 1.5. Снимки с просвечивающего электронного микроскопа углеродных квантовых точек, синтезированных (А) из тиомочевины и лимонной кислоты; (Б) из мочевины и лимонной кислоты. На вставках приведены распределения наночастиц по размерам [13]

В таблице 1 приведены описанные в литературе методы синтеза оксида графена, где отправной точкой получения ОГ является обработка углеродного материала, к примеру, графита, терморасширенного графита, дефектного углерода и т. д.

Таблица 1. Методы синтеза оксида графена

Методы	Источник углерода	Окислители	Время реакции	Температура, °С	Комментарий
Броди, 1859 [4]	графит	KClO_3 , HNO_3	3–4 дня	60	самый первый метод
Штауденмайер, 1898 [5]	графит	KClO_3 , HNO_3 , H_2SO_4	96 ч	комнатная температура	увеличивается эффективность обработки
Хаммерс, 1958 [9]	графит, около 44 мкм	KMnO_4 , NaNO_3 , H_2SO_4	< 2 ч	< 20–35–98	синтез занимает меньше 2 ч
Шен, 2009 [15]	коллоидный графит, около 10 мкм	бензоил-пероксид	10 мин	110	быстрый метод, без использования кислот
Су, 2009 [15]	графит, обработанный ультразвуком	KMnO_4 , H_2SO_4	4 ч	комнатная температура	большие размеры хлопьев ОГ
Маркано, 2010/2018 [10,16]	графит, около 150 мкм	H_2SO_4 , H_3PO_4 , KMnO_4	12 ч	50	использование двух кислот, высокий выход
Сан, 2013 [17]	терморасширенный графит	KMnO_4 , H_2SO_4	1,5 ч	комнатная температура – 90	высокий выход реакции, безопасность
Эйглер, 2013 [18]	графит, около 300 мкм	KMnO_4 , NaNO_3 , H_2SO_4	16 ч	10	высококачественный ОГ
Чен, 2015 [19]	графит, 3–20 мкм	KMnO_4 , H_2SO_4	< 1 ч	< 20–40–95	высокий выход
Панвар, 2015 [20]	графит	H_2SO_4 , H_3PO_4 , KMnO_4 , HNO_3	3 ч	50	использование трех кислот, высокий выход реакции
Пенг, 2015 [21]	графит > 10 мкм	K_2FeO_4 , H_2SO_4	1 ч	комнатная температура	высокий выход, уменьшение загрязнения

Росильо-Лопес, 2016 [22]	дефектный углерод, полученный с использованием дугового разряда	HNO_3	20 ч	комнатная температура	наноразмерный ОГ
Хуитао Юй, 2016 [23]	графит, около 44 мкм	K_2FeO_4 , KMnO_4 , H_2SO_4 , H_3BO_3	5 ч	< 5–35–95	уменьшение загрязненности продукта реакции, уменьшенное количество кислот в системе, высокий выход реакции
Пей, 2018 [11]	графитовая фольга	H_2SO_4	< 5 мин	комнатная температура	высокая эффективность и высокий выход реакции
Ранджан, 2018 [25]	графит	H_2SO_4 , H_3PO_4 , KMnO_4	> 24 ч	< комнатная температура – 35–95	создание условий для контроля экзотермической реакции

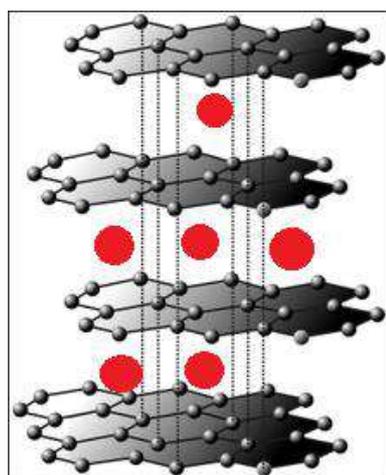


Рисунок 1.6. Слои интеркалированного графита

Принцип, который лежит в основе методов получения ОГ «сверху-вниз», когда отправной точкой является графит или близкий материал, основан на том, что между графитовыми слоями происходит внедрение дополнительных атомов и молекул, связанные ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями [26]. В процессе интеркаляции расстояние между плоскостями увеличивается в 2–3 раза в рамках синтеза. Общая схема интеркалированного графита приведена на рисунке 1.6.

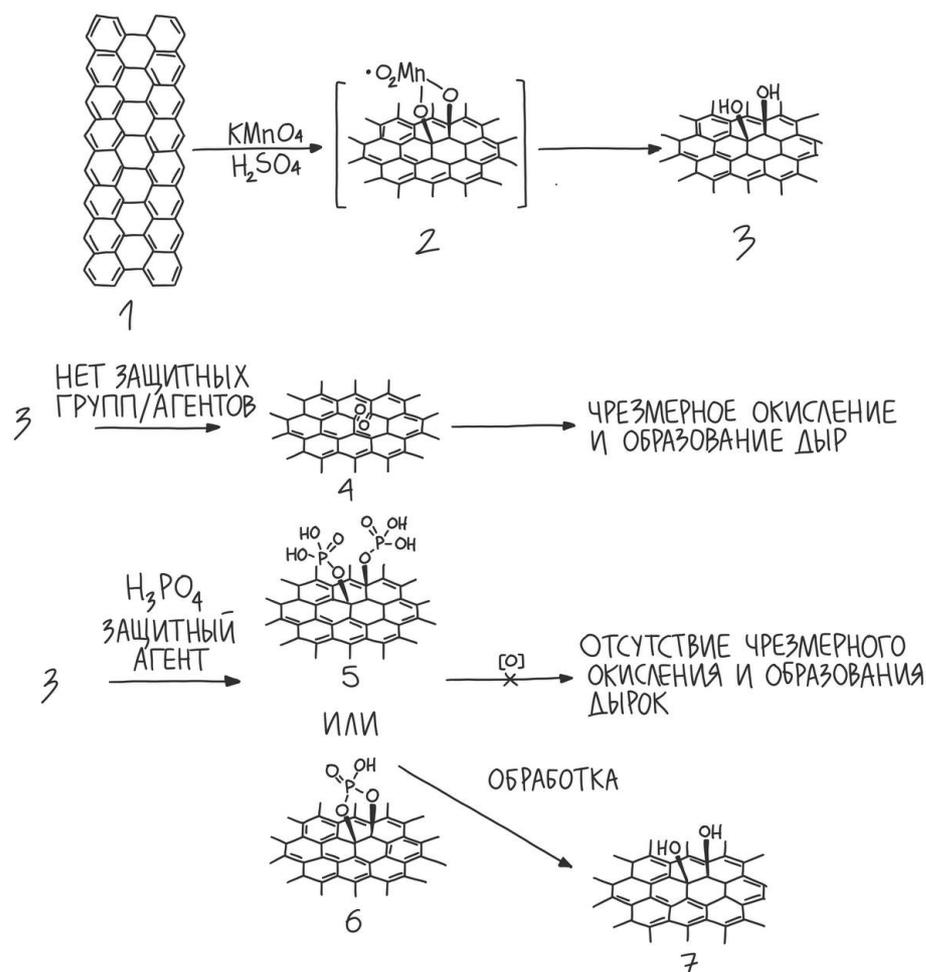
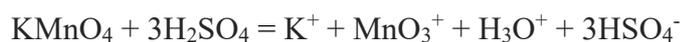


Рисунок 1.7. Механизм формирования оксида графена улучшенным методом Хаммерса и модифицированным методом Хаммерса [27]

Одним из наиболее популярных методов синтеза ОГ на сегодняшний день является метод Хаммерса (рисунок 1.7). Рассмотрим химические аспекты процесса. Графит становится акцепторным соединением внедрения после интеркаляции концентрированной азотной кислотой (рисунок 1.6), данная кислота образуется при взаимодействии концентрированной серной кислоты с нитратом натрия. На первой стадии получения оксида графена происходят сопряженные реакции внедрения и окисления.

На следующей стадии к полученной смеси добавляют перманганат калия. Данный шаг базируется на реакции взаимодействия концентрированной серной кислоты с KMnO_4 с образованием оксида марганца (VII) – Mn_2O_7 :



Полученное вещество является реакционноспособным и, как известно, взрывается при температуре более 55°C , также и при контакте с органическими веществами.

Для оксида марганца (VII) была продемонстрирована способность к выборочному окислению ненасыщенных алифатических связей до ароматических двойных связей, что открыло

большое количество возможностей в сфере синтеза ОГ, привело к разработке метода синтеза, который является одним из наиболее распространенных методов на сегодняшний день – метод Хаммерса.

При добавлении перманганата калия происходит завершающая стадия, приводящая к функционализации поверхности карбокси-, эпокси- и гидроксигруппами.

После завершения реакции добавляют деионизованную воду для получения коллоидного раствора. Образование стабильного коллоидного раствора возможно из-за наличия на поверхности кислородсодержащих функциональных групп. Дополнительная ультразвуковая обработка в водной среде приводит к лучшему расщеплению графеновых слоев и образованию коллоида.

Добавление 3%-ого раствора пероксида водорода необходимо для восстановления непрореагировавшего KMnO_4 и оксида марганца (IV), который образовался при разложении оксида марганца (VII), до Mn^{2+} .

Синтезированный ОГ наиболее стабилен при нейтральной среде, для этого необходимо промыть несколько раз углеродный материал соляной кислотой и деионизированной водой.

Коллоидный раствор ОГ представляет собой коричневую суспензию, которая хранится в темном месте во избежание нежелательного частичного восстановления. На рисунке 1.8 приведены различные коллоидные растворы оксида графена, которые были получены при варьировании температуры во время синтеза.

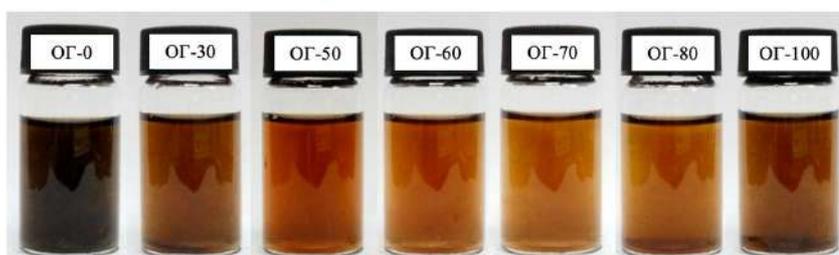


Рисунок 1.8. Изменение цвета коллоидного раствора оксида графена, которые получены с использованием различных температурных режимов [28]

1.1.2. Восстановленный оксид графена

Для некоторых сфер применения углеродных материалов необходима высокая электропроводность материала, но, к примеру, электропроводность оксида графена сильно уступает данной характеристике графена из-за наличия большого количества дефектов поверхности и кислородсодержащих функциональных групп. Также наличие данных групп делает материал гидрофильным, что ограничивает использование ОГ в решении проблем загрязнения водных растворов органическими веществами. В связи с этим, конечной нашей задачей является изучение вопроса влияния степени восстановления и окисления на свойства

полученных материалов и эффективности использования в решении различных вопросов. Для того, чтобы получить необходимые данные, нами были изучены возможные варианты восстановления окисленной формы графена.

Для получения восстановленного оксида графена могут быть использованы концентрированные растворы щелочей [29]. Применение данных реактивов является «зеленым» методом получения ВОГ, но требует обработки концентрированным раствором KOH или NaOH в течение 5 часов при температуре около 90°C (рисунок 1.9). Синтезированный таким образом коллоидный раствор не является стабильным и требует дополнительной обработки в ультразвуковой ванне.

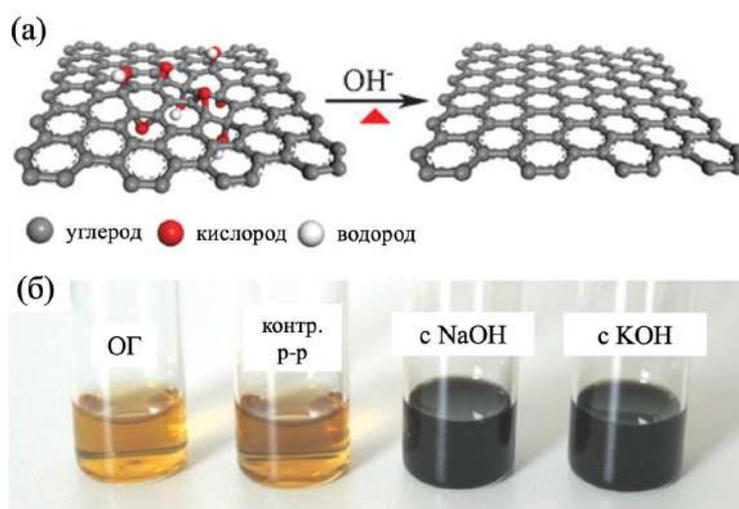
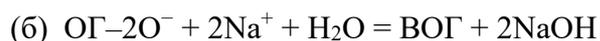
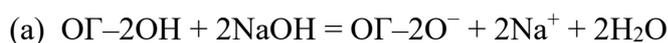
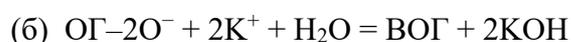
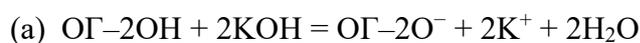


Рисунок 1.9. Схема восстановления оксида графена концентрированным раствором щелочи (а); эксперимент до проведения реакции с KOH и NaOH и после (б) [29]

Отчет о моделировании показал, что в растворе NaOH анион OH^- может взаимодействовать с гидроксильной группой ОГ с образованием отрицательно заряженного ОГ. Из-за этого переноса электронов эпоксидное кольцо легко раскрывается, имея низкий энергетический барьер. В описанном процессе NaOH является катализатором [30]. Суммарный процесс восстановления без указания механизмов щелочного катализа можно записать следующим образом:



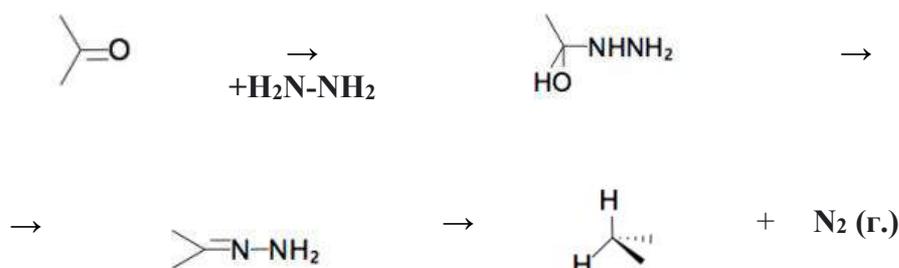
Аналогичный механизм реакции, но при использовании гидроксида калия, приведен ниже:



Метод восстановления ОГ с использованием гидразина является одним из самых распространенных вариантов получения восстановленной формы ОГ [31–33]. Гидразин используют в виде паров, гидразин гидрата и при создании сверхкритических условий.

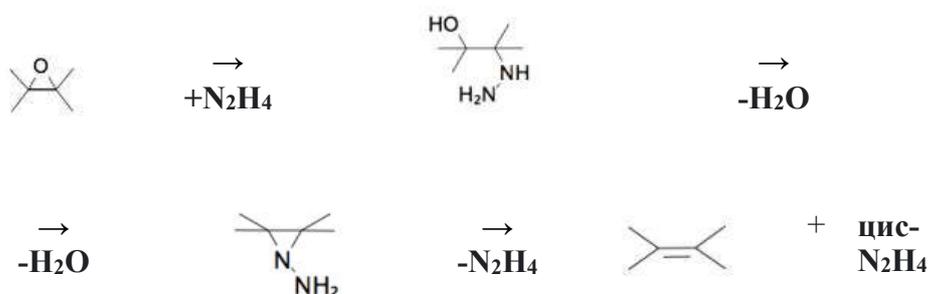
Реакция восстановления ОГ протекает по механизму Кижнера–Вольфа (а), который начинается с нуклеофильной атаки гидразином атома углерода карбонильной функциональной группы. Полученными продуктами восстановления являются алкан и газообразный N_2 .

(а) Восстановление карбонильной функциональной группы:



Использование гидразина в качестве реагента для получения восстановленной формы оксида графена приводит к восстановлению и эпоксидной функциональной группы на поверхности ОГ (б). Этот механизм восстановления основан на исследовании, ранее опубликованном в работе Гао [31]. Раскрытие эпоксидного кольца начинается с атаки гидразином по наименее замещенному или пространственно незатрудненному атому углерода.

(б) Восстановление эпоксидной группы:



Эффективность применения гидразина в качестве реагента для получения ВОГ высока, но токсичность гидразина (первый класс опасности) немного затрудняет процесс использования данного вещества, ограничивает спектр применения данного метода.

Следующий возможный вариант получения восстановленной формы – метод с использованием температурной обработки, термическое восстановление [34]. Описываемый метод требует применения достаточно высоких температура для достижения высокого выхода реакции – $500–1000^{\circ}C$, но при этом длительность процесса снижается до 5–15 минут в зависимости от используемой температуры.

Одним из наиболее простых и быстрых методов получения ВОГ из ОГ является использование кратковременного микроволнового излучения [35,36]. Сам процесс занимает около нескольких минут, но представляет собой эффективный способ получения материала с высокими показателями электропроводности. Процесс может быть реализован в непосредственно твердой фазе, с использованием порошка ОГ [35], также может быть обработан водный коллоидный раствор оксида графена [36]. Использование микроволнового излучения в процессе восстановления ОГ требует тщательного подбора режима работы СВЧ-печи, так как во время данного процесса материал достаточно сильно и быстро увеличивается в размерах (рисунок 1.10). При увеличенном времени обработки в СВЧ-печи возможно разрушение ОГ/ВОГ в связи с воспламенением углеродного материала. Во избежание такого эффекта необходимо придерживаться отработанной методики получения восстановленной формы оксида графена с использованием кратковременного микроволнового излучения.

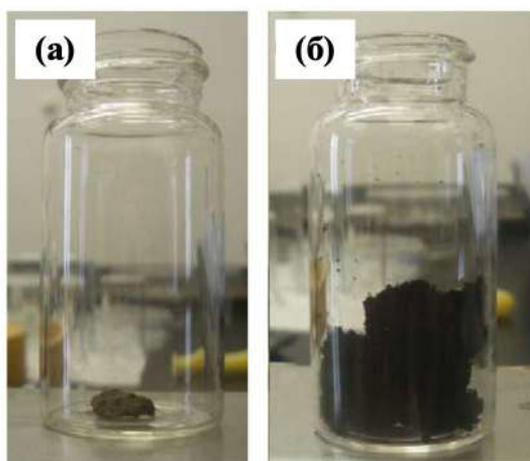


Рисунок 1.10. а) оксид графена до процесса восстановления; б) восстановленный с помощью микроволнового излучения оксид графена [35]

Как один из возможных вариантов получения ВОГ из ОГ является использование органических восстановителей на примере этанола, 2-пропанола, метанола, ацетона. В рамках данных методик необходимо использование повышенной температуры – 150°C, длительность процесса составляет 8 часов [37]. Количество кислородсодержащих функциональных групп на поверхности ВОГ меняется в зависимости от органического вещества, которое было использовано для проведения процесса синтеза восстановленной формы оксида графена (рисунок 1.11).

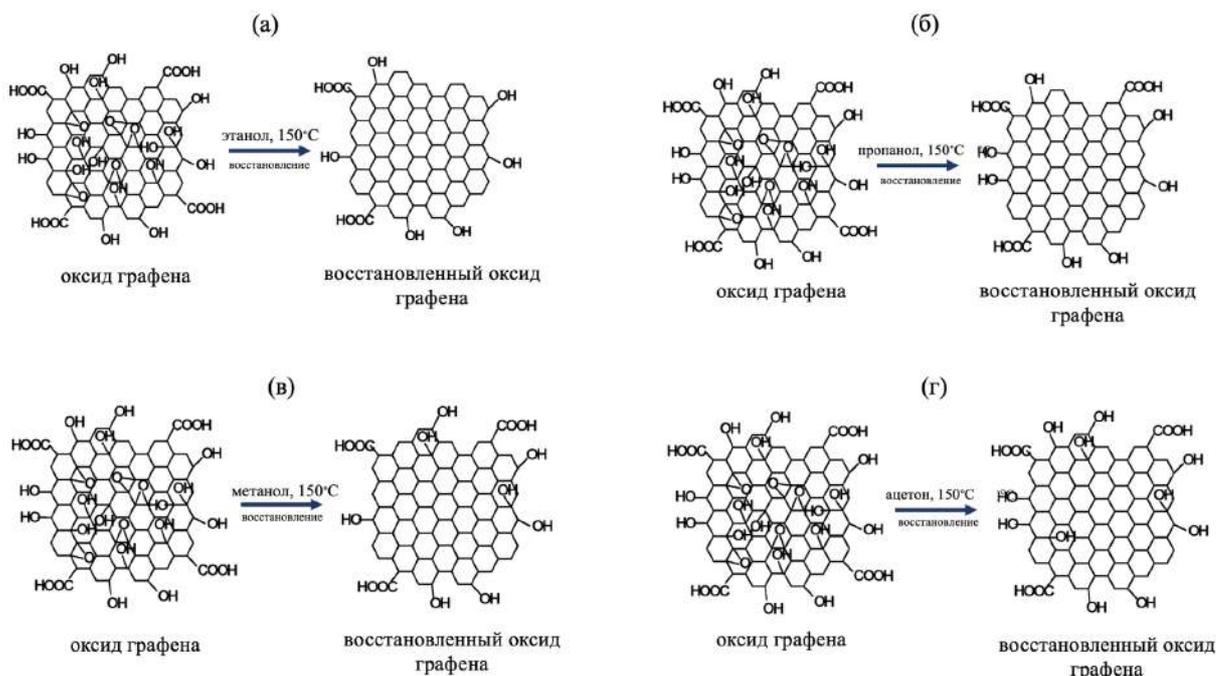


Рисунок 1.11. Схематическое представление получения ВОГ с использованием (а) этанола; (б) 2-пропанола; (в) метанола; (г) ацетона [37]

Проведение восстановления оксида графена в гидротермальных условиях является не менее эффективным относительно ранее описанных методов, но требует дополнительного сложного оборудования и при превышении определенного временного порога синтеза приводит к разрушению графеновых листов – фрагментации на более маленькие «хлопья» ВОГ (рисунок 1.12) [38].

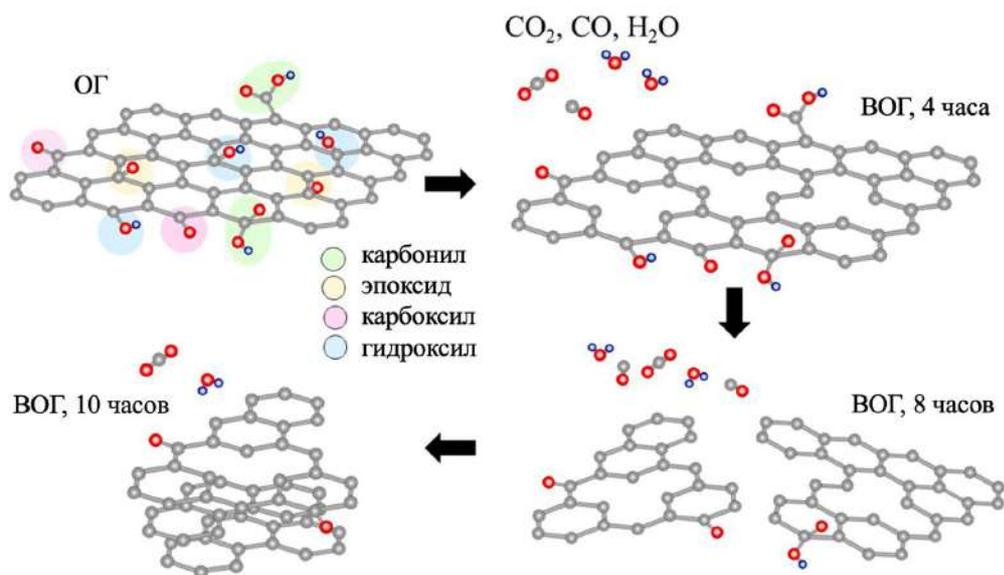
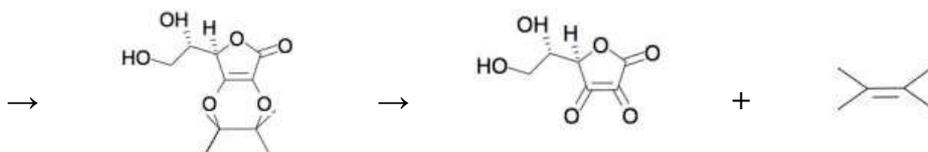
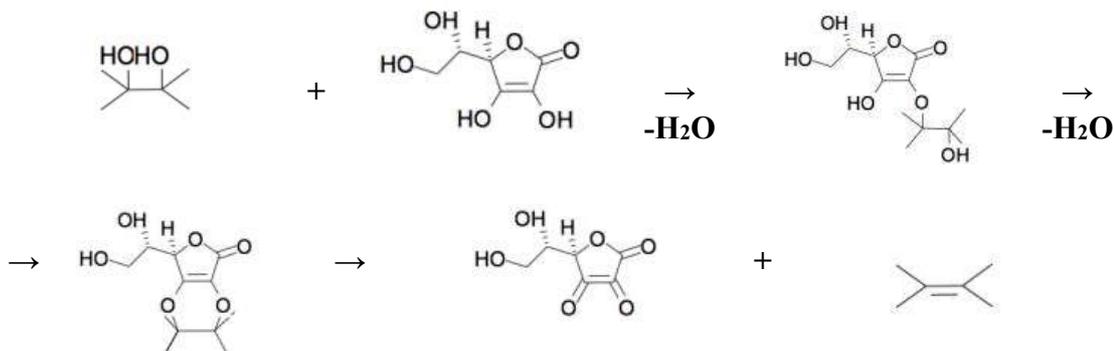


Рисунок 1.12. Схематическое изображение процесса восстановления оксида графена в зависимости от времени процесса [38]



(б) Восстановление двух OH-групп:

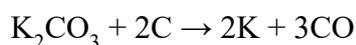


1.1.3. Активация поверхности углеродного материала

Термин «активация» обозначает физический или химический процесс, который приводит к увеличению пористости углеродного материала при условии образования газообразных веществ или травлении углеродного скелета [45,46]. Для реализации данного процесса обычно используются такие реагенты как NaOH, KOH и Ca(OH)₂, соли металлов и кислоты на примере ZnCl₂, H₃PO₄ и H₂SO₄, водяной пар или даже углекислый газ [46–50]. Пар и углекислый газ часто используют в реализации промышленных масштабов из-за низкой себестоимости. KOH или NaOH чаще всего используют для получения высоких значений площадей поверхности и контролируемой пористой структуры для углеродных нанотрубок, графена и других [51–53]. Но при этом экспериментально было доказано, что активация с помощью KOH приводит к более высоким значениям удельной площади поверхности и более высокой пористости в сравнении с методом при использовании NaOH [54].

В основе метода KOH-активации лежит три основных процесса:

- 1) Травление углеродного каркаса посредством окислительно-восстановительных реакций между различными соединениями калия и углерода, приводящее к созданию пористого материала, – *химическая активация*:



С

Общая схема химической активации углеродных материалов приведена на рисунке 1.13



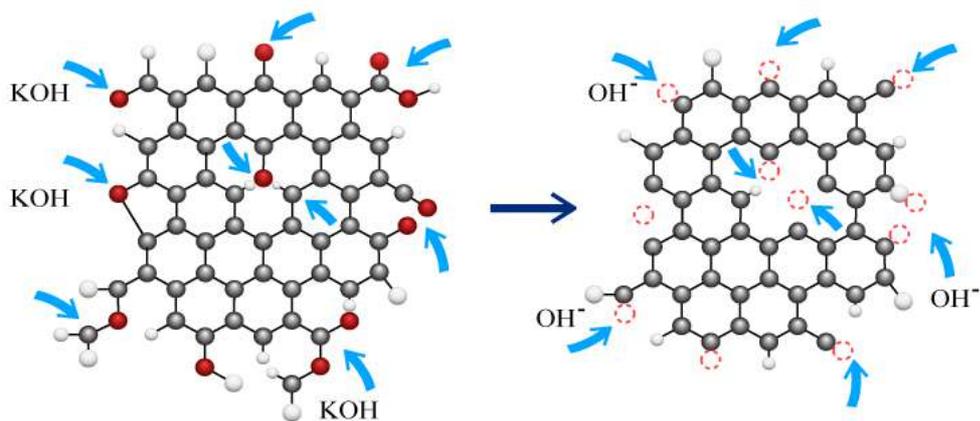
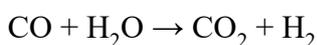
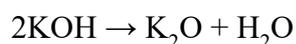


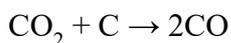
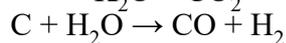
Рисунок 1.13. Общая схема химической активации поверхности углеродного материала с использованием гидроксида калия

2) *Физическая активация*, основанная на образовании газообразных H_2O и CO_2 по реакциям:

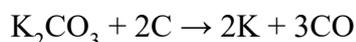


К

Также и другие реакции, приводящие к образованию газообразных продуктов, положительно влияют на дальнейшее появление пор:



3) Металлический калий, который образовывается в ходе процессов активации:



С

интеркалируется между углеродными листами и приводит к увеличению межплоскостного расстояния, а после удаления калия и других его соединений путем промывки расстояние между углеродными плоскостями не уменьшается до первоначального значения.

Получение материала с развитой поверхностью и большим содержанием пор в КОН-активированных материалах является результатом химической и физической активаций, также расширением межплоскостного расстояния за счет интеркаляции металлического калия. Однако реакции процессов и механизмы активации варьируются в зависимости не только от параметров активации (количества КОН, температуры активации и т. д.), но и от реакционной способности различных источников углерода. Как параметры активации, так и источники углерода оказывают значительное влияние на микроструктуру пор и химический состав поверхности, что дополнительно влияет на получаемый КОН-активированный углеродный материал. Таким образом, невозможно заранее предсказать, какие реакции и механизмы активации будут задействованы. Однако все эти ограничения и условия не снижают популярности и

эффективности КОН-активации при создании пористых углеродных материалов с высокими значениями удельной площади поверхности.

1.1.4. *Аэрогели*

1.1.4.1. Аэрогели. История создания новых материалов

Аэрогели – вспененные, твердые материалы с определенными размера пор (размер пор – 2–50 нм), состоящие из сети взаимосвязанных структур, с общей пористостью не менее 50%. Аэрогели могут содержать и определенное количество микропор – с размером до 2 нм – и иметь пористость до 99,9%. Плотность таких материалов может быть соизмерима с плотностью газов.

Датой открытия и важным днем для истории аэрогелей является 1931 год, когда Самуэль Кистлер опубликовал статью с кратким перечислением полученных результатов [45]. Принципиальная проблема в синтезе аэрогелей, как установил С. Кистлер, состоит в том, чтобы удалить так жидкость из пористого гидрогеля («желе» - в соответствии с использованным в работе термином) и заменить ее на газ, чтобы пористая структура не разрушилась. Автор так описывал предложенное им решение этой проблемы [45]: «Процедура, которую мы приняли, следующая: желе сначала формируют в подходящей жидкости. Затем жидкость заменяется другой, которая не растворяет структуру, но имеет разумно низкую критическую температуру. Например, вода может быть заменена спиртом, а затем спирт – эфиром. Простое испарение неизбежно приведет к усадке. ...Желе помещают в ... автоклав с избытком жидкости и температуру поднимают выше ее критической температуры, жидкость внутри и снаружи переходит в газ, остается только разрешить газу «убежать». Мы получили силиконовый аэрогель с плотностью всего 0,02. ... а также приготовили гели кремнезема, глинозема, вспененного никеля, тартрата, оксида олова, оксида вольфрама, желатина, агара, нитроцеллюлозы, целлюлозы и яичного альбумина».

За достаточно короткий период времени, в первые 10 лет с момента открытия нового класса материалов, были получены и коммерциализированы аэрогели на основе оксидов олова, алюминия, вольфрама и кремния с очень низкими значениями плотности – около 0,03 г/см³. Однако на тот момент данные материалы не были так популярны и не нашли должного применения, актуальность данных разработок начала спадать уже к 1970 году.

В 2000 году данные высокопористые материалы стали вновь интересны, когда NASA понадобилось получить панели из материалов, которые бы смогли улавливать частицы кометной пыли, пролетающие со скоростью около 6 км/с (рисунок 1.14).



Рисунок 1.14. Ловушка для кометной пыли, заполненная аэрогелем из диоксида кремния (stardust.jpl.nasa.gov: Фотогалерея аппарата «StarDust» – «Wild-2»)

Аэрогель из диоксида кремния отлично подошел для мягкого торможения частиц космической пыли без химического взаимодействия с материалом ловушки и для дальнейшего исследования полученных образцов (рисунок 1.15).



Рисунок 1.15. Кометное вещество представляет собой рыхлый конгломерат камней и мелкой пыли. Крупные и мелкие частицы кометы разделялись во время сбора вещества и попадали в ловушки из аэрогеля (stardust.jpl.nasa.gov: Фотогалерея аппарата «StarDust» – «Wild-2»)

Сегодня аэрогели становятся все более актуальными, к примеру, уже известно большое количество неорганических высокопористых материалов – на основе различных полимеров, кварца, оксидов металлов и полупроводниковых наноструктур. Недостатками таких материалов являются плохая электропроводность, а также хрупкость, приводящая к растрескиванию, появлению дефектов при прикладывании нагрузок [46]. Даже при наличии данных минусов аэрогели получили широкое распространение в определенных сферах применения, опережая существующие материалы по остальным критериям.

Крупным центром по изготовлению различных аэрогельных блоков из диоксида кремния является институт катализа имени Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук. Блоки используются в черенковских детекторах, которые применяются на Большом адронном коллайдере (ЦЕРН, Швейцария), в детекторе AMS02, эксплуатирующийся на

Гренобльской космической станции, также используются в рамках совместного проекта с Институтом ядерной физики имени Г.И. Будкера Сибирского отделения РАН и Национальной лаборатории Томаса Джефферсона, США – «CLAS12» [47].

Только японская компания Matsushita и Сибирское отделение РАН на сегодняшний день занимаются изготовлением аэрогелей на заказ, но при этом большое количество лабораторий по всему миру изготавливают единичные образцы материала, стараясь отработать все стадии получения высокопористых материалов, улучшая их характеристики, и пытаясь сделать варианты аэрогеля конкурентоспособными на мировой арене.

На химическом факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова также занимаются синтезом аэрогелей, к примеру, в группе гидротермального синтеза лаборатории неорганического материаловедения исследуют свойства материалов на основе оксидов ванадия и титана, являющиеся многообещающими материалами для фотокаталитического разложения воды [49,50].

На сегодняшний день над проблемой хрупкости, которая приводит к появлению дефектов в материале и к растрескиванию при повторяющихся нагрузках, работает большое количество лабораторий по всему миру. Сотрудникам химического факультета Университета науки и технологий штата Миссури удалось синтезировать эластичный материал, который обладает эффектом памяти, данная характеристика открывает большой спектр применения такого типа аэрогелей (рисунок 1.16) [60]. Ученые дали название полученному материалу – X-аэрогель. После устранения одних минусов у авторов работы появились новые проблемы: большое время синтеза, экологическая опасность процесса получения материала, потеря изоляционных свойств синтезированного аэрогеля.

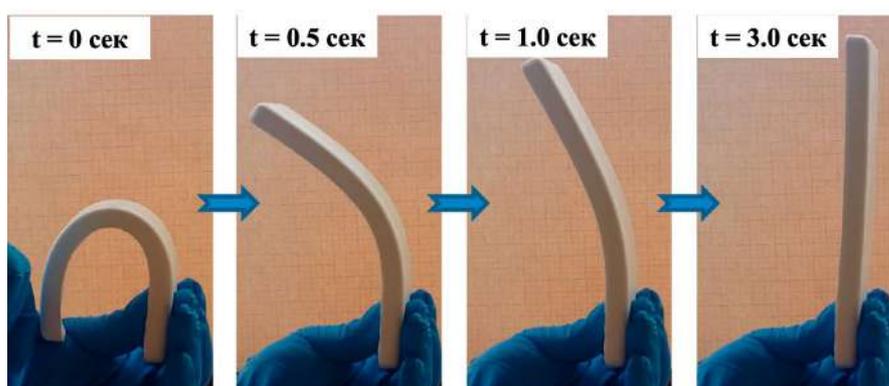


Рисунок 1.16. Эластичный материал с эффектом памяти [48]

Использование углеродных материалов, углеродных нанотрубок и/или графен-содержащего материала, в процессе синтеза высокопористых материалов способствует решению проблемы хрупкости, растрескивания при повторяющихся приложенных нагрузках, и возможности регулирования электропроводности.

1.1.4.2. Аэрогели на основе углеродных наноматериалов

Доказательством возможности получения эластичных аэрогелей из углеродных нанотрубок стала статья, опубликованная в журнале Science в 2005 году группой ученых из Гавайского университета [51]. Ученые писали: «Мы сообщаем, что автономные пленки вертикально выровненных углеродных нанотрубок обладают сверхсжимаемым пеноподобным поведением. При сжатии нанотрубки образуют зигзагообразные пряжки, которые могут полностью разворачиваться до своей первоначальной длины при освобождении от груза».

Статья, опубликованная в 2010 году учеными из Университета Флорида, была одной из первых работ в области получения нового класса материалов из углеродных наноматериалов [62]. Ученые использовали многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) для получения пространственной структуры в виде перколяционной сети. Растворителем для данного синтеза был триметоксисилил-пропилметакрилат, который удалялся из системы при мягких условиях. Использовался весьма разбавленный коллоидный раствор МУНТ. В рамках данной работы был получен аэрогель с плотностью 4 мг/см^3 . Материал обладал хорошей способностью к восстановлению при прикладывании нагрузок, также представлял собой макропористую упорядоченную структуру «сотами», пустоты в которых были размером около 50–150 мкм.

В 2012 году Аризонский университет опубликовал отчет [63]. В этой работе ученые говорили о возможности получения трехмерных структур на основе углеродных нанотрубок (УНТ) с использованием соединений бора при образовании ковалентного связывания в местах пересечения УНТ.

Разработка методики получения графеновых структур, открытие самого графена привели к дальнейшему сильному развитию области получения сверхлегких аэрогелей на основе данных материалов. Китайские ученые из Чжецзянского университета в Ханчжоу опубликовали одну из первых в данной области работ [64]. Исследователи говорили о том, что химически окисленные графеновые листы могут образовывать хиральные жидкие кристаллы, при применении технологии мокрого формования, в виде макроскопических волокон ОГ. Затем при химическом восстановлении авторами были получены чистые волокна макроскопических параметров (для использования в составе сложного текстиля), обладающие отличной электропроводностью и хорошими механическими свойствами.

Уже в 2012 году, год спустя после выпуска статьи учеными Чжецзянского университета, группа ученых из Пекинского института технологий опубликовала результаты о получении самого легкого на 2012 год трехмерного материала, плотность которого была 2 мг/см^3 (рисунок 1.17) [65]. Аэрогель был получен на основе графена, который был химически модифицирован с использованием различных соединений. Ученые говорили о большом количестве областей, в которых графеновый аэрогель имел бы эффективное применение, к примеру, материал мог бы

быть использован в качестве сорбентов для очистки водных растворов от нефти, электродных материалов для суперконденсаторов, ионисторов.

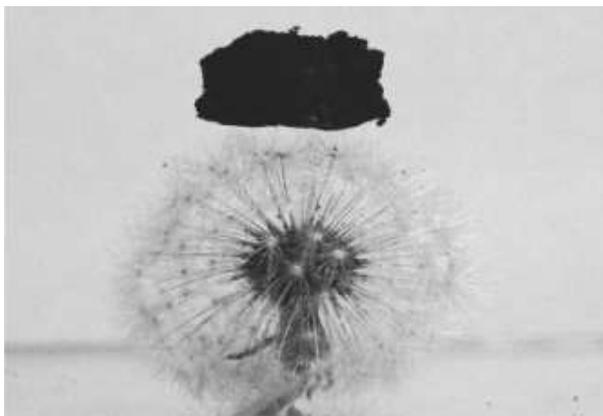


Рисунок 1.17. Демонстрация легкости графенового аэрогеля [65]

При многократной циклической деформации аэрогели на основе УНТ или только ГР подвергаются структурному коллапсу или значительной структурной деформации, даже несмотря на то, что обладают сочетанием таких свойств как механическая упругость, эластичность и очень низкое значение плотности. В 2012 году ученые из Университета Карнеги-Меллон (США) продемонстрировали, что при сочетании свойств углеродных нанотрубок и графена возможно получить механически прочные, сверхэластичные аэрогели [56]. В рамках работы был получен аэрогель на основе УНТ, который был покрыт несколькими слоями графеновых нанопластин.

Статья китайских ученых из Чжецзянского университета в Ханчжоу, вышедшая в 2013 году, считается отправной точкой в области синтеза доступных композитных аэрогелей с использованием углеродных нанотрубок и графена [57]. Учеными была использована водная дисперсия УНТ и ОГ, вода из данной смеси была удалена путем лиофилизации – замораживанием и сублимацией льда. В синтезированном трехмерном материале графеновые листы выступали каркасом, а УНТ – ребрами жесткости аэрогеля на этих листах. При изучении полученного материала ученые смогли показать (с помощью растровой электронной микроскопии), что в материале графеновые листы, перекрываясь, образуют трехмерный каркас, в котором размеры пор от десятков нм и до десятков мкм, а УНТ образуют перепутанную сеть, плотно прилегающую к графеновым листам.

Этот подход получения трехмерных материалов набирает популярность, на сегодняшний день уже разработаны методики получения аэрогелей из доступных материалов, включающие стадии синтеза ОГ из графита и дальнейшее его восстановление уже в составе промежуточного продукта аэрогеля. В статье [58] и книге [59] наиболее подробно изложена информация о получении трехмерных материалов с использованием упомянутых методик. Методики, которые

сегодня используются для получения композитных аэрогелей, существовали давно, еще до появления углеродных материалов – УНТ и ГР. Рассмотрим химические основы методик в последующем параграфе приведенного литературного обзора.

1.1.4.3. Основные методы получения аэрогелей

На данный момент имеется определенный набор методик синтеза, использующиеся при получении высокопористых аэрогелей, к примеру, сверхкритическая сушка, гидротермальный метод синтеза, использование процессов сублимации, химическое осаждение из газовой фазы на ранее полученную пористую матрицу вещества, который будет являться каркасом конечного продукта – аэрогеля.

Одними из самых распространенных методов для получения углеродных аэрогелей являются методы гидротермального синтеза и сублимационной сушки.

Метод гидротермального синтеза основан на физико-химических процессах, которые происходят в водных растворах в закрытой системе при повышенной температуре – выше температуры кипения воды, давлении – выше 1 атм. Углеродные материалы без дополнительной функционализации поверхности плохо растворимы в водных растворах при обычных условиях (без использования повышенной температуры и давления), но при нагреве – до 500°C, и давлении – обычно от 10 до 80 МПа, в исключительных случаях – до 300 МПа, степень диспергирования существенно возрастает, к примеру, для УНТ и ГР, даже без ввода в систему дополнительных растворителей и поверхностно-активных веществ. С использованием данного метода возможен синтез высокопористых углеродных наноматериалов [55].

Вторым, не менее популярным и распространенным методом получения углеродных аэрогелей, является синтез высокопористых материалов с использованием метода сублимационной сушки, в котором происходит удаление растворителя из замороженных водных коллоидных растворов, гелей, дисперсий и суспензий путем возгонки растворяющего вещества. Использование данного метода синтеза отличает возможность сохранить микроморфологию диспергированных материалов и веществ, также химическую однородность смесей. Данный факт приводит к тому, что большое количество научных коллективов выбирает именно этот путь синтеза высокопористых композитных материалов на основе углеродных наноматериалов [57,58].

1.1.4.4. Структурные особенности композитных аэрогелей

В 2017 году вышла весьма важная статья ученых из Пенсильванского университета (США) [60]. Исследователи представили все теоретически предсказанные к 2017 году трехмерные пространственные наноструктуры, где в качестве строительных «блоков» использовались следующие наноматериалы: фуллерены (0-мерные, при рассмотрении в

определенном масштабе), УНТ, графеновые наноленты, являющиеся одномерными структурами, также графеновые листы – двухмерные структуры (рисунок 1.18).

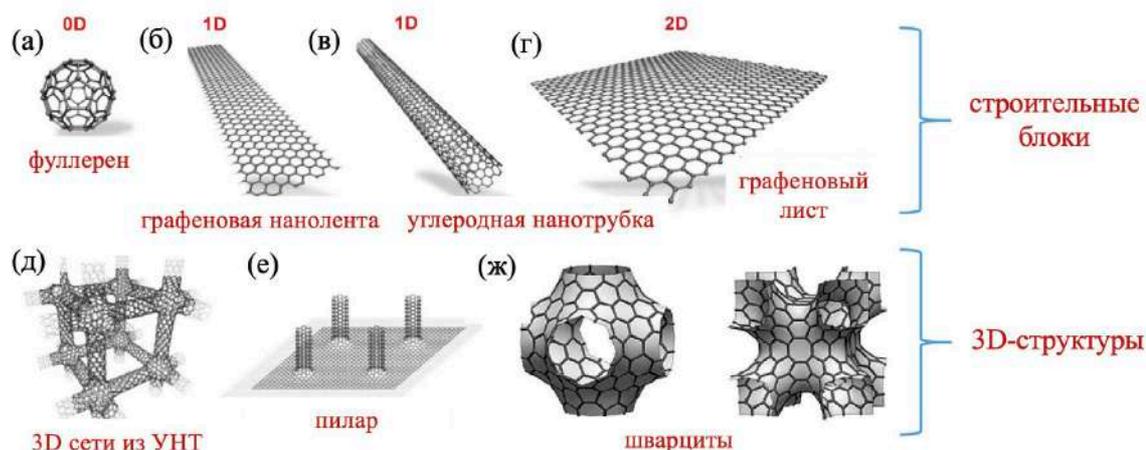


Рисунок 1.18. Исходные «строительные блоки» и теоретически возможные трехмерные пространственные гибридные структуры («сборки») [60]

Первая из трех трехмерных структур, состоящая из углеродных нанотрубок, была предсказана еще в работе [61]. Данная структура также была экспериментально получена при выращивании углеродных нанотрубок в присутствии трехвалентного бора [63]. Возможность экспериментального получения остальных структур, включая «шварциты» – структуры с отрицательной кривизной из sp^2 -гибридизированных атомов углерода, еще не доказана. Большую роль в изучении трехмерных композитных наноструктур сыграла работа теоретиков из Греции [62]. В этой работе была предсказана гибридная «пиларовая структура» (рисунок 1.18 e), в которой графеновые листы пронизаны «колоннами» углеродных нанотрубок. Теоретически было также представлено огромное количество сфер применения и использования, основанных на полезных свойствах материала, что ученые начали многочисленные попытки воплотить структуру в реальность [63–65].

В уже упомянутых статьях китайских исследователей, опубликованных в 2013 [57] и 2016 году [58], посвященных синтезу аэрогелей на основе ГР и УНТ, были сделаны предположения о том, что, вероятно, ученым удалось получить ажурные трехмерные структуры, подобные структуре на рисунке 1.18. Однако, нет доказательств о получении именно описанной структуры ни на одном из снимков с растрового электронного микроскопа. В работе [57] опубликованы микрофотографии и выводы о том, что жесткая структура композитного материала была создана не за счет «колонн» углеродных нанотрубок, а за счет ГР, которые свернуты в широкие графеновые листы (рисунок 1.19).

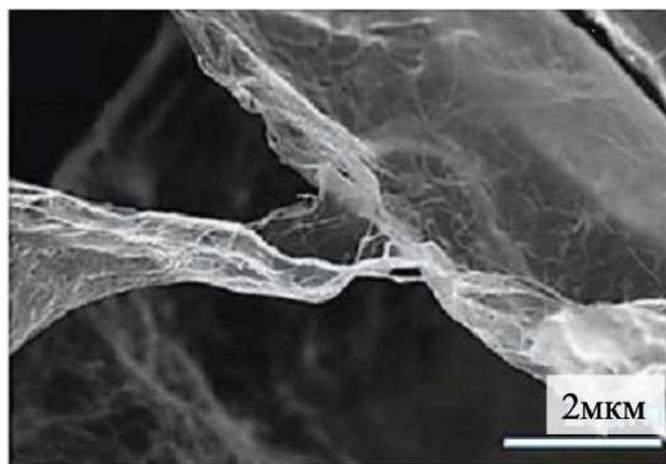


Рисунок 1.19. Микроструктура гибридного аэрогеля графен-УНТ из работы [57]

Принципиальная возможность существования других разнообразных композитных материалов, которые бы обладали такими характеристиками как высокая эластичность, хорошая механическая прочность, где УНТ расположены между графеновыми листами, но при этом не отвечают за жесткий «скелет», была подробно описана в книге [59]. Лучшими результатами в данной области синтеза подобных трехмерных структур можно считать экспериментальные данные, которые опубликованы в статье [58]:

«Полученные образцы аэрогеля обладают сверхнизким значением плотности в диапазоне от 6,2 до 12,8 мг/см³. Включение УНТ в графеновый аэрогель не только улучшает морфологию структуры, значение удельной площади поверхности (максимальное значение – 287 м²/г), гидрофобные свойства, но также влияет положительно на сорбционные и механические свойства материала. Аэрогель может сорбировать от 100 до 270 собственного веса в зависимости от плотности сорбируемого органического вещества».

Основными областями применения данного типа аэрогелей являются следующие сферы:

- Сорбция нефти и органических загрязнителей;
- Сорбция органических красителей;
- Сорбция неорганических загрязняющих веществ;
- Газовая сорбция;
- Зеленая энергетика;
- В процессах каталитического превращения загрязняющих веществ.

При наличии у углеродных композитных аэрогелей также и хорошей электропроводности возможно применение данных материалов и в других областях, варианты которых приведены в последующих параграфах.

1.2. Применение углеродных материалов

1.2.1. Сорбция трибутилфосфата из азотнокислых растворов

1.2.1.1. Радиохимическая переработка отработавшего ядерного топлива

Переработка отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) направлена на экологически приемлемое обращение с продуктами деления и возврат в ядерный топливный цикл (ЯТЦ) генерированных ядерных материалов. Переработку ОЯТ проводят с целью извлечения делящихся радионуклидов, к примеру, ^{233}U , ^{235}U , ^{239}Pu , очистки урана от поглощающих нейтроны примесей, выделения некоторых трансурановых элементов, получения изотопов для промышленных, научных или медицинских целей, удаления и последующей трансмутации экологически опасных радионуклидов для упрощения захоронения высокоактивных отходов (ВАО) [76].

Радиохимическая переработка ОЯТ является основной стадией закрытого варианта ЯТЦ. Переработку ОЯТ энергетических реакторов – легководных и на быстрых нейтронах – осуществляют на заводе регенерации топлива (РТ-1) ФГУП ПО «Маяк» (Россия), к примеру. Также материалами для переработки являются реакторы судовых установок ледокольного флота, исследовательские реакторы, которые используют высокообогащенное топливо. Технологические схемы завода регенерации топлива – совокупности процессов переработки ОЯТ для очистки от радиоактивных продуктов деления и извлечения неиспользованной части топлива и вновь образовавшегося ЯТ, представлены на рисунке 1.20.

Химическую переработку отработавшего ядерного топлива на сегодняшний день проводят с использованием методов жидкостной экстракции. Наиболее популярной радиохимической методикой переработки ОЯТ является Пурекс-процесс (**Plutonium URanium EXtraction, PUREX**), в рамках которого используется трибутилфосфат (ТБФ) в качестве экстрагента. Пурекс-процесс был разработан в США в 1974 году [77] в рамках работ по Манхэттенскому процессу. Экстрагент трибутилфосфат популярен для извлечения актинидов в промышленных масштабах почти на всех стадиях ядерного топливного цикла (ЯТЦ) в течение уже последних 80 лет [78].

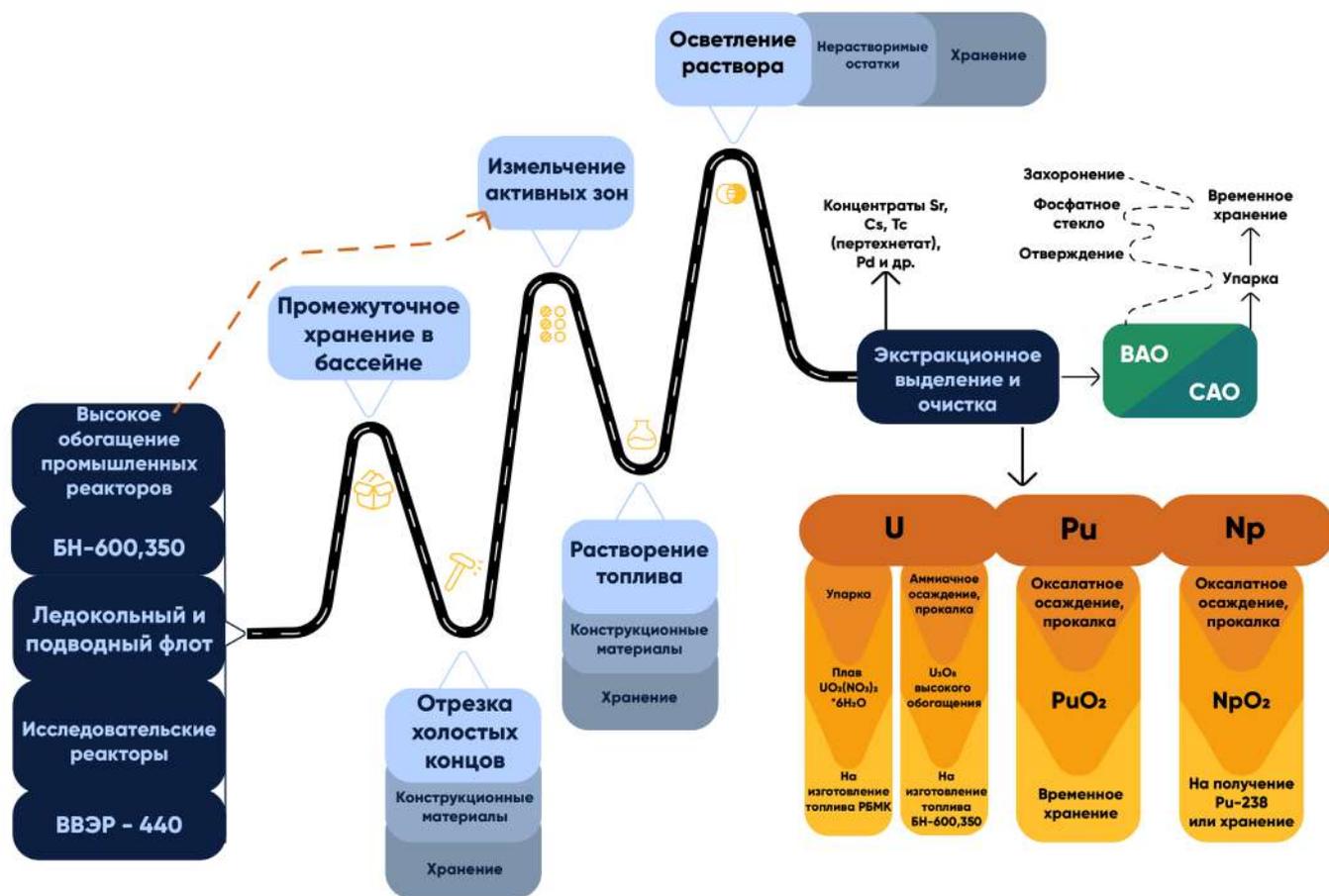


Рисунок 1.20. Технологическая схема завода регенерации топлива: ВВЭР-440 – водо-водяной энергетический реактор; БН-600,350 – ядерный реактор на быстрых нейтронах (быстрый реактор); ВАО – высокоактивные отходы; САО – среднеактивные отходы; РБМК – реактор большой мощности канальный [76]

Пурекс-процесс состоит из четырех основных стадий:

- Растворение топливных сборок;
- Проведение процедур фильтрования и коагуляции с использованием органических веществ для подготовки азотнокислых растворов к дальнейшей экстракции;
- Применение 30% раствора ТБФ в керосине как углеводородного растворителя для экстракционного выделения U, Np, Pu;
- Разделение выделенных элементов с использованием методов жидкостной ионообменной экстракции.

Процесс экстракционной состоит из следующих стадий – экстракции, промывок, реэкстракции. Перед стадией экстракции проводят растворение ОЯТ в 1–4М азотной кислоте. Затем из подготовленного раствора проводят извлечение U и Pu – совместной экстракцией с использованием 30%-ого раствора ТБФ в керосине. При этом в водной фазе остаются основные продукты деления. Уран и плутоний остаются в органической фазе. Pu(III) и Pu(VI) переводят в Pu(IV) добавлением азотистой кислоты.

Основными химическими реакциями экстракции являются:



Уран, плутоний, нептуний, актиниды – америций и кюрий, ряд осколочных элементов (РЗЭ, Ru, Zr, Nb и др.) извлекаются в органическую фазу при первом экстракционном цикле. Уран и плутоний образуют комплексы – $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ТБФ}$ и $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{ТБФ}$, переходя в органическую фазу (рисунок 1.21).

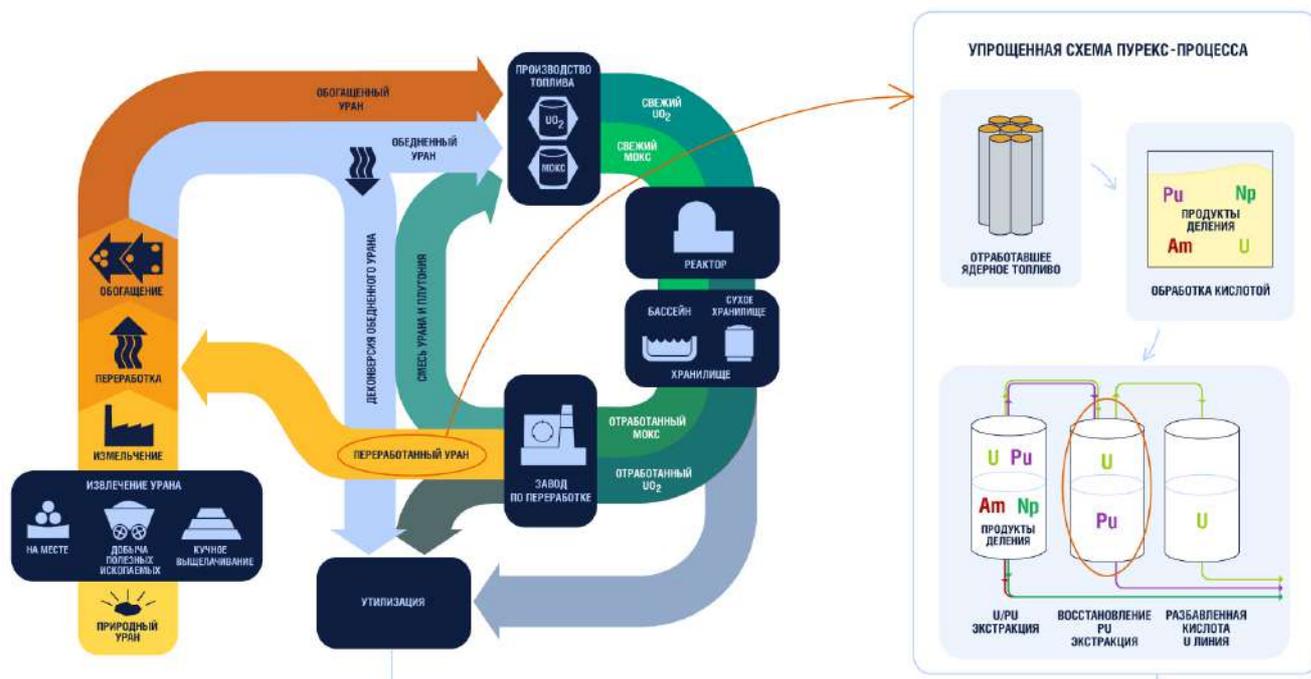


Рисунок 1.21. Упрощенная схема Пурекс-процесса [79]

Органическая фаза, насыщенная ураном, промывается азотной кислотой, чтобы удалить продукты деления. Три-н-бутиловый эфир ортофосфорной кислоты плохо растворим в воде – 0,45 г/л [80,81]. Также растворимость уменьшается в азотнокислых растворах: 2М HNO_3 – 0,3 г/л (100% ТБФ), 3М HNO_3 – 0,2 г/л (100% ТБФ) [82].

Использование жидкостной экстракции на различных стадиях переработки ядерного топлива, выделения различных радионуклидов приводит к частичному поступлению органических веществ в раствор жидких радиоактивных отходов (ЖРО), даже несмотря на небольшие значения растворимости, что сильно затрудняет дальнейшее обращение с ними. Важной и нерешенной проблемой ядерной энергетики на сегодняшний день является очистка водных растворов ЖРО от органических загрязнителей.

Применение углеродных материалов и композитов на их основе было показано в литературе для очистки водных растворов от нефти и нефтепродуктов [68,83,84]. Однако

применение этих материалов для очистки от органических веществ, актуальных для ядерной энергетики (керосин, трибутилфосфат, гексахлорбутadiен и т. д.) было мало исследовано.

Влияние характеристик сорбентов на эффективность процессов сорбции органических загрязнителей из азотнокислых растворов в процессах переработки отработавшего ядерного топлива является важной, но нерешенной на данный момент проблемой, варианты решения которой не были подробно рассмотрены в литературе.

1.2.1.2. Сорбция нефти и нефтепродуктов

Техногенные катастрофы, связанные с разливами нефти на акваториях, происходят в современном мире довольно часто и требуют быстрого и эффективного решения проблемы. В последние годы для ликвидации последствий подобных катастроф все чаще используют пористые полимерные сорбенты, к примеру, пенополиуретан, полистирол и меламин. Они являются эффективными материалами, благодаря низким значениям плотности, простоте применения, доступности и низкой стоимости эксплуатации, но недостатком использования этих материалов является недостаточная селективность сорбции органических загрязнителей. Эту проблему – отсутствие селективности по отношению к загрязняющим веществам – можно решить путем модификации углеродными наноматериалами [85–87] (рисунок 1.22), которые также можно использовать в качестве отдельных сорбентов для удаления нефти и нефтепродуктов с поверхности воды [88–92].

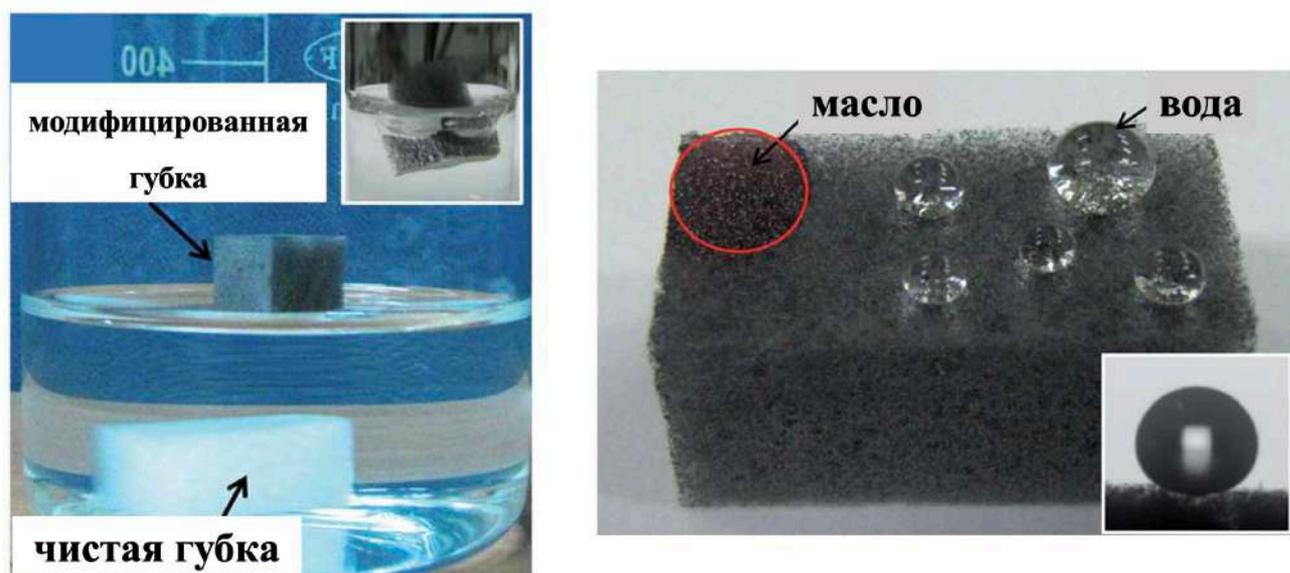


Рисунок 1.22. Фотография необработанной губки (белого цвета) и модифицированной материалом с использованием графена (черного цвета) при взаимодействии с водой. Вставка – губка после модификации погружается в воду только с применением силы. Капли воды и следы моторного масла на поверхности графен-содержащего материала. Вставка – оптическое изображение капли воды на поверхности обработанной губки, краевого угла смачивания – 162° [85]

Подбор углеродных материалов с определенными характеристиками, к примеру, наличием или отсутствием кислородсодержащих функциональных групп на поверхности, приводящие к гидрофобизации или гидрофилизации материала, селективности сорбции органических загрязнителей, может быть эффективным методом модификации высокопористых матриц, являющихся дешевыми коммерческими продуктами. Популярным методом модификации является метод, который основан на пропитке матриц коллоидным раствором оксида графена с дальнейшим его восстановлением для получения материалов, перспективных в решении экологических проблем – техногенных катастроф, связанных с загрязнением водоемов нефтью и различными нефтепродуктами.

1.2.2. Сорбция катионов радионуклидов

Переработка радиоактивных отходов и подготовка их для последующего захоронения является актуальной и сложной задачей, которую можно решить с использованием новых функциональных материалов. Материалы с большой удельной площадью поверхности и подходящими центрами связывания являются эффективными для сорбции радионуклидов. Данными характеристиками могут обладать углеродные материалы. Наличие функциональных кислородсодержащих групп, выгодных для связывания радионуклидов, может значительно увеличивать сорбционную способность углеродных материалов.

В связи с тем, что на поверхности оксида графена большое количество кислородсодержащих функциональных групп, было высказано предположение, что данный материал будет эффективен в процессах сорбции катионов. Данное предположение было доказано в достаточно больших количествах работ по данной тематике [93–104].

Впервые в работе 2013 года [96] была показана эффективная сорбция Am(III), Th(IV), Pu(IV), Np(V), U(VI), Sr(II), Eu(III) и Tc(VII) на ОГ. Было показано, что углеродный материал более эффективен в процессах сорбции трансурановых элементов, чем другие часто используемые сорбенты, такие как бентонитовые глины и активированные угли.

В работе американских ученых [105] были определены центры связывания на поверхности оксида графена, которыми являлись карбоксильная функциональная группа и сульфогруппа. Было показано, что комплексообразование Eu(III) и U(VI) с карбоксильной функциональной группой является основным их механизмом сорбции ОГ.

Мохамуд с коллегами также продемонстрировали на оксиде графена с большим содержанием карбоксильных функциональных групп высокую сорбцию урана [106]. Полученное значение сорбции в рамках данной работы – $Q_{\max}=169,2$ мг/г.

В работе, которая была опубликована в 2016 году учеными из Китая и Саудовской Аравии, были теоретически предсказаны структуры оксида графена с сорбированным U(VI) [103].

Следующим трудом, который продемонстрировал хорошие результаты в объяснении процессов сорбции с использованием углеродных материалов, была работа Ли с соавторами [99]. Исследователям удалось достигнуть сорбционной емкости, равной 299 мг/г (pH=4). Также ученым удалось доказать, что при сорбции урана происходит образование внешнесферных комплексов. В рамках данных работ было изучено влияние ионной силы на процессы сорбции.

Кинетика процессов сорбции для U(VI) (pH≈3,5) на оксиде графена была экспериментально показана в работе [96]. Основываясь на данных, которые были получены учеными, можно сделать вывод, что подвижное равновесие достигается в первые пять минут, даже при малом содержании оксида графена – менее 0,1 г/л. Высокие значения удельной площади поверхности углеродного материала могут быть объяснением быстрой кинетики процесса.

Важным выводом работы, которая была опубликована в 2011 году, было то, что ученым удалось охарактеризовать процессы, происходящие на поверхности оксида графена при различных значениях pH [107]. Ими было проведено кислотно-основное титрование коллоидного раствора оксида графена, в результате чего была найдена точка нулевого заряда – pH=3,9 (рисунок 1.23).

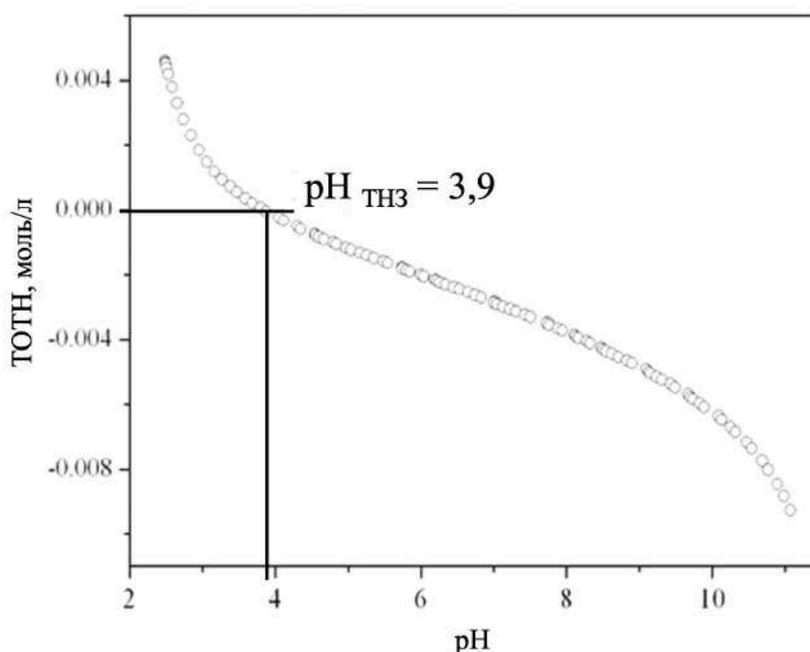
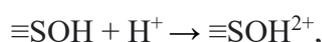


Рисунок 1.23. Кривая кислотно-основного титрования для оксида графена [107]

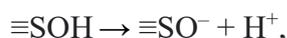
При значениях pH ниже точки нулевого заряда поверхность оксида графена имеет положительный заряд (из-за реакции протонирования):



где $\equiv\text{S}$ – поверхность оксида графена, $-\text{OH}$ – кислородсодержащая функциональная группа на поверхности ОГ.

В данном случае сорбция положительно заряженных ионов металлов затруднительна из-за положительной поверхности листов ОГ, возможно электростатическое отталкивание.

При значениях pH выше точки нулевого заряда (~3,9) поверхность оксида графена приобретает отрицательный заряд (из-за реакции депротонирования):



где $\equiv\text{S}$ – поверхность оксида графена, $-\text{OH}$ – кислородсодержащая функциональная группа на поверхности ОГ.

В работе [96] Романчук А. Ю. и соавторы экспериментально показали, что сорбция U(VI) на оксиде графена падает при значениях $\text{pH} > 7$, что может быть объяснено образованием карбонатных комплексов при взаимодействии с карбонат анионами, возникающими в растворе при растворении углекислого газа из атмосферы при данных условиях (рисунок 1.24) [108].

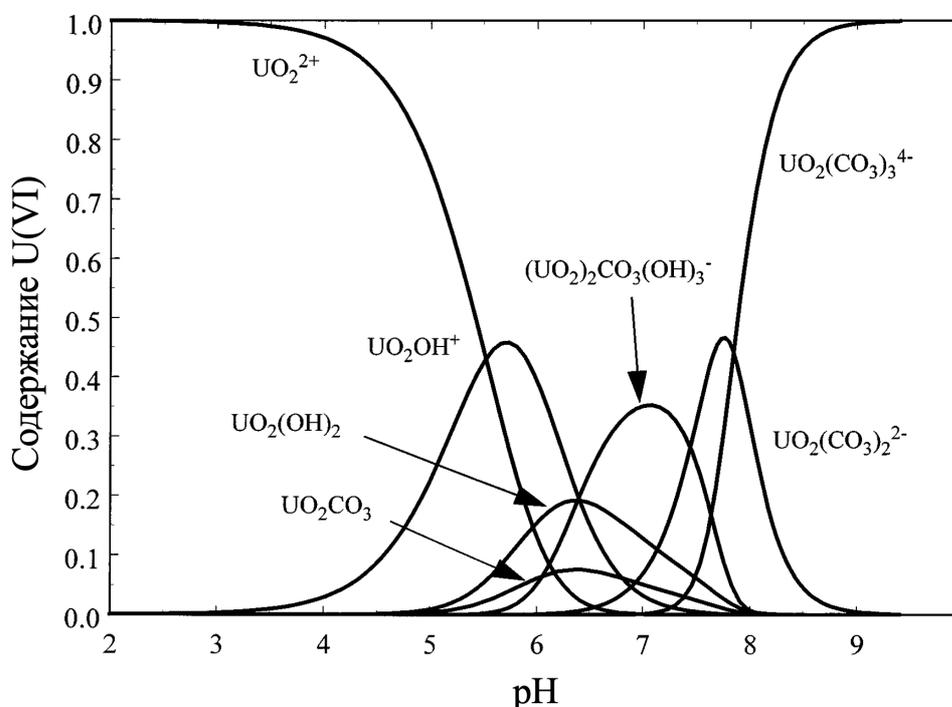


Рисунок 1.24. Комплексы U(VI) для раствора, находящегося в равновесии с углекислым газом из атмосферы, в зависимости от значений pH, где содержание урана – 10^{-6} М [108]

Из изотерм сорбции можно получить данные по сорбционной емкости материалов. Как показано в работе [96], оксид графена обладает высокими показателями сорбционной емкости по отношению к U(VI) (рисунок 1.25).

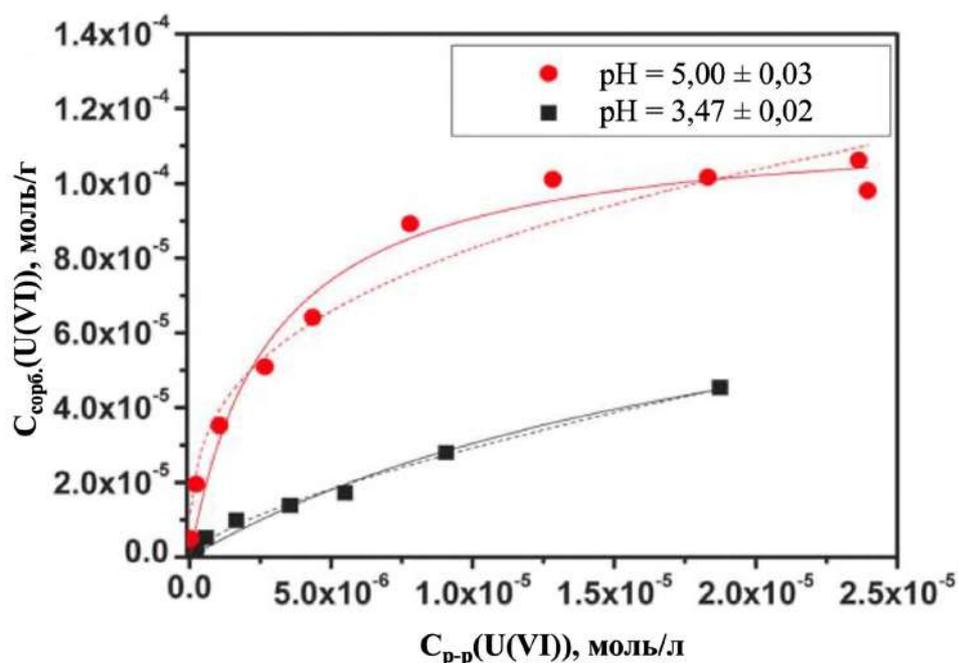


Рисунок 1.25. Изотермы сорбции U(VI) в 0,01 М растворе NaClO₄ при двух значениях pH: 5,00 ± 0,03 и 3,47 ± 0,02. Сплошными линиями показаны зависимости, полученные на основе модели Ленгмюра, а пунктирными линиями – данные, полученные с использованием модели Фрейндлиха [96]

Для получения данных по сорбционной емкости с учетом формы равновесных кривых часто используют для моделирования экспериментальных результатов два классических уравнения – Ленгмюра [109] и Фрейндлиха [110].

Уравнение Ленгмюра может быть записано для растворов следующим образом:

$$C_{сорб} = \frac{Q_{макс} K_L C_{p-p}}{1 + K_L C_{p-p}},$$

где $C_{сорб}$ – равновесная концентрация радионуклидов, сорбированных на материале; $Q_{макс}$ – максимальная сорбционная емкость; K_L – константа Ленгмюра, которая характеризует энергию взаимодействия адсорбата и адсорбента; C_{p-p} – равновесная концентрация радионуклидов в водном растворе.

Данная модель основана на допущениях, что на поверхности образуется мономолекулярный слой адсорбата, и на том, что все активные центры обладают равной энергией и энтальпией.

Уравнение Фрейндлиха может быть записано следующим образом:

$$C_{сорб} = K_F C_{p-p}^n,$$

где $C_{сорб}$ – равновесная концентрация радионуклидов, сорбированных на материале; C_{p-p} – равновесная концентрация радионуклидов в водном растворе, K_F – константа равновесия уравнения Фрейндлиха, которая относится к адсорбционной емкости; n – параметр,

характеризующий интенсивность взаимодействия адсорбент-адсорбат. K_f и n являются эмпирическими коэффициентами.

Модель Фрейндлиха используется для описания сорбции на гетерогенных поверхностях. Адсорбционные центры по этой модели обладают различными величинами энергии, по этой причине, в первую очередь происходит заполнение активных сорбционных центров, обладающих максимальной энергией.

На рисунке 1.26 представлены экспериментально полученные изотермы сорбции на оксиде графена U(VI) при различных температурах в сравнении с зависимостями, которые были получены при расчетах с использованием моделей Ленгмюра и Фрейндлиха.

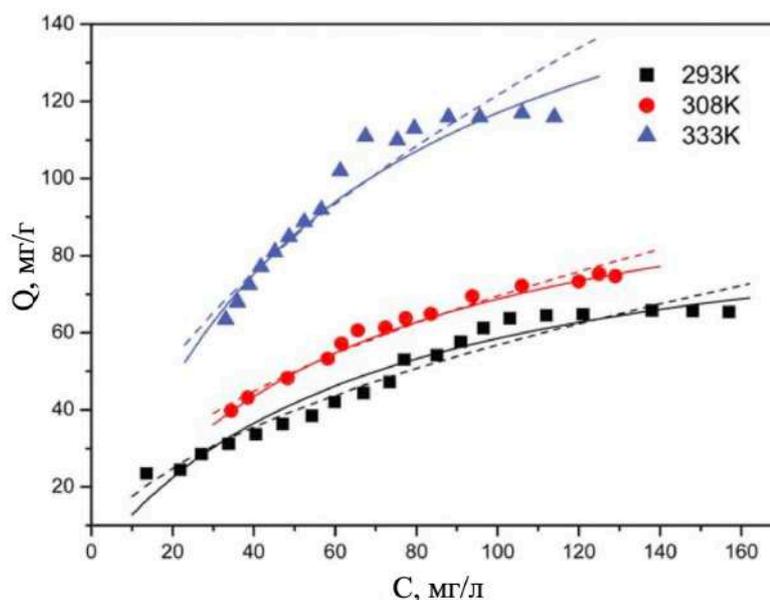


Рисунок 1.26. Изотермы сорбции U(VI) ОГ для экспериментов при различных температурных режимах. Условия эксперимента: $pH = 5,0 \pm 0,1$; содержание сорбента – 0,06 г/л; концентрация $NaClO_4$ – 0,01 М. Сплошными линиями показаны зависимости, полученные на основе модели Ленгмюра, а пунктирными линиями – данные, полученные с использованием модели Фрейндлиха [111]

Для описания сорбционных процессов при малых концентрациях используют уравнение уравнения Генри: $S = K_d \cdot C$, где S – сорбция, г/г; C – концентрация ТБФ, г/л; K_d – коэффициент распределения, мл/г. Область действия закона мала из-за неоднородности поверхности при сорбции на твердых телах, но даже при наличии однородной поверхности при увеличении концентрации наблюдаются отклонения от закона.

Исследователи показали, что сорбция U(VI) на оксиде графена обратима, может наблюдаться количественная десорбция [96]. Было продемонстрировано, что при понижении pH новое равновесное состояние может быть достигнуто чуть менее чем за 10 минут. Данный эффект может быть полезен для выделения и дальнейшей переработки оксида графена и U(VI).

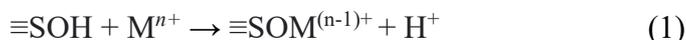
В работе [112] было показано, что среди различных функциональных групп на поверхности образцов карбоксильные группы являются наиболее эффективными для связывания U(VI), в связи с этим оксид графена, в котором был увеличен вклад данных групп, продемонстрировал значительный рост сорбции (более чем в 15 раз в сравнении с оксидом графена без дополнительной обработки) [113]. С использованием персульфата аммония для окисления поверхности природного угля был получен уникальный материал – 3D-оксид графена – сорбционная емкость которого схожа с образцом оксида графена с увеличенным количеством карбоксильных групп [114].

Принципиальным является изучение вопроса влияния различных характеристик углеродных материалов на сорбцию радионуклидов: степени окисленности, удельной площади поверхности и наличия определенных функциональных групп.

1.2.2.1. Механизм сорбции

Можно выделить два основных типа химической сорбции – ионный обмен и образование внутрисферных комплексов [115].

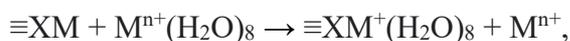
При реализации второго типа сорбции – образования внутрисферных комплексов – образуется прочная химическая связь. В рамках эксперимента данный тип сорбции можно детектировать по зависимости сорбции от pH, по отсутствию взаимосвязи сорбции и ионной силы. Реакции, соответствующие механизму [116]:



$\equiv\text{SOH}$ – гидроксильные группы на поверхности оксида графена; M^{n+} – сорбируемый катион.

Уравнение (1) протекает в условиях низких значений pH, уравнение (2) – высоких значений.

При реализации сорбции по механизму ионного обмена происходит образование внешнесферных комплексов, в котором взаимодействие между атомами слабое. В данном случае наблюдается отсутствие сорбции от значений pH, но наблюдается сильная зависимость сорбции от ионной силы растворов. Реакция, соответствующая механизму:



где $\equiv\text{X}$ – оксид графена; M^{n+} – сорбируемый катион.

1.2.3. *Емкостная деионизация водных растворов*

Углеродные аэрогели, синтезированные на основе УНТ, ГР и их композиций, могут быть перспективны для сорбции нефти, нефтепродуктов и различных органических веществ, которые могут загрязнять природные акватории, вибродемпфирующих материалов, сверхъёмких суперконденсаторов и ионисторов, характеризующиеся быстрой зарядкой и возможностью длительного хранения электрической энергии [51,55,64,80,81]. Аэрогели, обладающие хорошей электропроводностью, перспективны для получения упругих и гибких проводников.

Электропроводящие материалы на основе мезопористых углеродных материалов также могут быть эффективны и в качестве объемных электродов для ячеек по емкостной деионизации воды. Данный метод считается одним из наиболее перспективных методов по опреснению воды с точки зрения энергозатрат [82].

Емкостная деионизация (ЕД) сегодня становится технологией, используемой в индустрии водоочистки. Наиболее продвинуты работы по созданию промышленных модулей в КНР (рисунок 1.27), где сегодня уже работают 30 установок различной производительности [83].



Рисунок 1.27. Крупномасштабные модули опреснения ЕД производства группы компаний EST, Китай: (А) опреснительная установка для очистки и повторного использования муниципальных сточных вод производительностью 60000 м³ в сутки и (Б) завод по очистке сточных вод угольных шахт производительностью 5000 м³ в сутки [120]

Как показывает опыт промышленного использования, средние энергозатраты на переработку маломинерализованных вод меньше, чем при обработке обратным осмосом: 1 кВт·ч/м³ в сравнении с 2 кВт·ч/м³. Энергетическая компания ESTPURE подготовила проект завода по очистке городских сточных вод в Нинбо, провинция Чжэцзян, производительностью до 120 000 м³/сутки и энергозатратами не более 0,75 кВт·ч/м³.

Классическими электродными материалами для емкостной деионизации были и пока остаются активированные угли, однако продолжаются интенсивные исследования, и за последние полтора десятилетия созданы десятки новых материалов, в том числе на основе углеродов карбидного происхождения, углеродных нанотрубок, графена, мезопористого углерода, предложены различные композитные электроды (например, в виде композитов углерода и металлов или их оксидов) и наконец, электроды на основе углеродных аэрогелей с различной структурной иерархией [120,121].

Китайские ученые уже с 2012 года начали публиковать результаты исследований гибридных аэрогелей на основе ГР и УНТ в качестве электродных материалов для процессов емкостной деионизации [12,122,123]. В данных работах авторы используют не чистый композитный углеродный аэрогель, а материал, который был получен с добавлением компонентов, которые обеспечивали бы смачиваемость и упрощали бы процесс создания

конструкционного материала. К примеру, в работе [123] ученые композитный аэрогель в виде порошка впрессовывали в никелевую пену. Исследователи в работе [124] использовали дополнительное связующее – ацетиленовую сажу, также добавляли в смесь 10–30% активированного угля, затем прессовали получившийся порошок. На рисунке 1.28 показаны изотермы электросорбции, которые были получены при тестировании углеродных материалов: гибридных аэрогелей на основе углеродных нанотрубок и графена, порошка МУНТ, аэрогеля из ГР, в процессах емкостной деионизации.

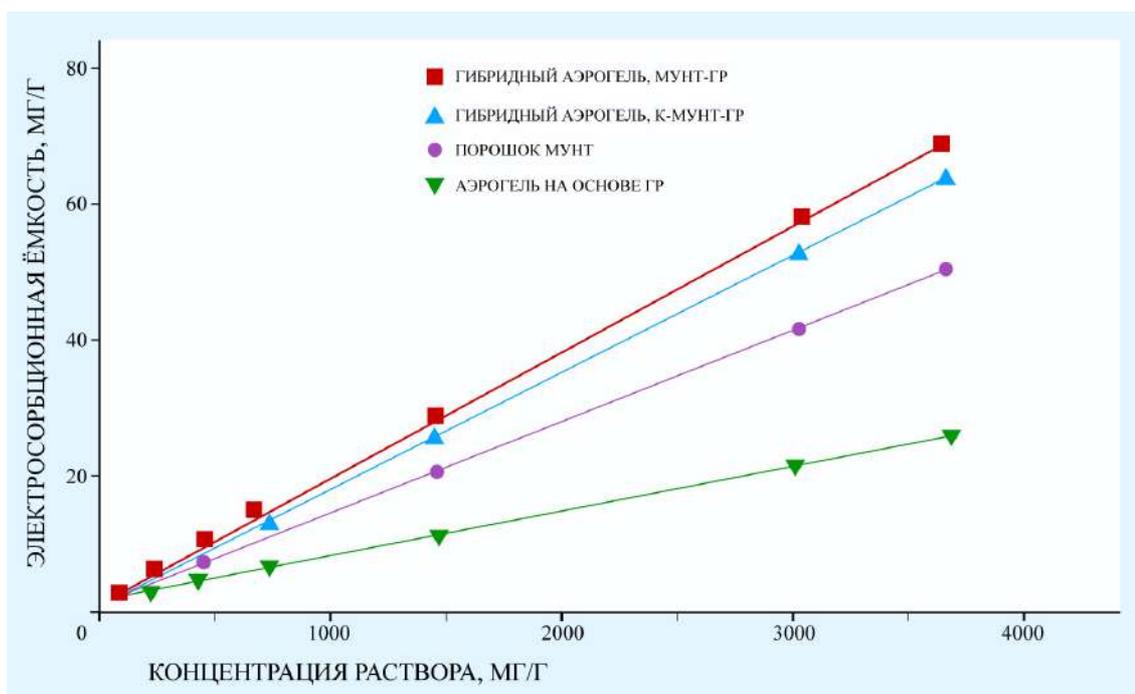


Рисунок 1.28. Изотермы электросорбции хлорида натрия наноуглеродными материалами при емкостной деионизации растворов [123]

На основе представленных данных можно сделать вывод, что гибридный аэрогель (МУНТ и ГР) демонстрировал наивысшую емкость электросорбции, к примеру, для раствора с концентрацией 100 мг/л – 5 мг/г NaCl, для раствора с концентрацией соли 1000 мг/л – порядка 25 мг/г в рамках испытаний в динамическом режиме.

Для композитных аэрогелей с добавлением 20% активированного угля наивысшая электросорбционная емкость была равна 2,3 мг/г [124]. Испытания проводились в динамическом режиме с использованием раствора хлорида натрия, концентрация которого была равна 60 мг/л, что соответствует описанной в статье электропроводности раствора 100 мкСм/см.

В следующем разделе более подробно рассмотрена проблема емкостной деионизации растворов.

1.2.3.1. История развития направления

С 1960-1970-ых годов интерес ученых начал привлекать новый метод очистки водных растворов относительно низкой концентрации с использованием процессов электросорбции. Удаление ионов из потока раствора путем приложения электрического потенциала к электродам с большой удельной площадью поверхности было первоначально предложено в качестве метода опреснения воды [125,126]. Данный метод очистки воды носит название емкостной деионизации (ЕД). ЕД – электрохимически управляемый процесс удаления из водных растворов растворенных солей путем адсорбции на границе электрод-раствор при приложении разности потенциалов к электродам. При условии, что материал электрода обладает высокими значениями удельной площади поверхности, процесс емкостной деионизации может характеризоваться высокими значениями электросорбционной емкости – количества сорбированной соли на массу электродного материала (либо на единичную площадь электрода). Наличие данной зависимости делает этот подход к опреснению воды еще более привлекательным.

Пионерская работа, которая называлась ««Electrochemical demineralization of water», принадлежала Блэру и Мерфи, и была опубликована в 1960 году, но работы по данной тематике продолжались лишь до 1970 года [127–129]. В работах Мерфи был использован активированный уголь для получения пористых углеродных электродов, которые были использованы в установках для опреснения воды в проточном режиме.

Джонсон с коллегами чуть позже изучили обратимость процесса емкостной деионизации [125]. Основные процессы ЕД также были изучены и на других электродных материалах [130], но исследования, проводимые Джонсоном и его коллегами, были прекращены из-за проблем с электродами, а в частности, из-за неустойчивости анода. Одним из важных выводов данных исследований было то, что существует возможность реализации эффективного и экономичного метода опреснения воды с использованием методов ЕД, но при решении вопроса получения стабильных электродов (в процессе ЕД) с большой удельной площадью поверхности.

Одной из самых важных работ, опубликованных Джонсоном и Ньюманом, была работа, вышедшая в 1971 году [125], в которой были опубликованы данные по всестороннему теоретическому анализу адсорбции ионов на пористых электродах.

Важным термином для области емкостной деионизации является термин «двойной электрический слой». Двойной электрический слой представляет собой массив заряженных частиц и ориентированных диполей, который существует на поверхности. Также возможно использование данного термина в более узком смысле – для обозначения массива зарядов и диполей, но между двумя несмешивающимися средами, одной из которых является раствор соли. Использование термина в приведенной интерпретации наиболее распространено для данной области.

Перед дальнейшим изучением процессов емкостной деионизации необходимо вспомнить сами принципы и определения, на которых основывается теория ЕД.

При контакте твердого тела с жидкостью на его поверхности самопроизвольно возникает избыточный электрический заряд, компенсирующийся противоионами, вследствие этого процесса на границе раздела твердое-жидкость возникает двойной электрический (правильнее – ионный) слой (ДЭС) – пространственное разделение зарядов [131,132].

Потенциалопределяющие ионы определенного знака приобретаются поверхностью твердого тела, также к этой поверхности притягиваются *противоионы* – ионы, противоположные по знаку. В результате возникает двойной электрический (ионный) слой.

Изучение свойств, строения ДЭС на границе раздела фаз твердое-жидкость, попытки его моделирования и характеристики проводились, начиная с середины 19 века, в течение длительного времени. Первая работа в данной области, принадлежавшая Г. Гельмгольцу, вышла

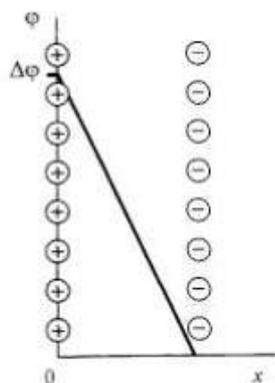


Рисунок 1.29 – Схема строения двойного электрического слоя по Гельмгольцу [133]

обосновывая новые и новые модели.

В 1910 году Ж. Гуи [134], а независимо от него уже в 1913 году Д. Чапменом [135] была предложена *теория диффузного слоя*. В рамках данной теории ионы являются математическими точками, которые находятся под действием теплового движения, и могут притягиваться или отталкиваться заряженной поверхностью электрода. В приведенной теории рассмотрено влияние электрического поля вдоль оси, которая перпендикулярна поверхности электрода. Учеными была показана и обоснована взаимосвязь между емкостью и температурой, также между емкостью и концентрацией электролита. Однако ученые столкнулись с проблемой, что данные по емкости, полученные при использовании данной теории, не совпадали с экспериментальными данными, что могло бы быть объяснено тем, что допущение, состоящее в том, что ионы – материальные точки, подходящие максимально близко к поверхности электродов, может быть некорректно.

В 1924 году О. Штерн создал новую теорию, где смог учесть собственные размеры ионов [136]. В данной работе учитывается размер ионов, исходя из этого, минимальное расстояние от

иона до электрода возможно порядка ионного радиуса. Как и все предыдущие модели и теории, данная теория также имеет свои ограничения. Можно выделить следующие: ионы – точечные заряды, предполагая, что все взаимодействия в диффузном слое – кулоновские; диэлектрическая проницаемость постоянна во всем двойном слое.

Через некоторое время после создания теории Штерна была создана еще одна модель двойного ионного слоя, принадлежащая Д. Грэмму [130]. Грэм смог доработать теорию, которую сформулировал и обосновал Штерн. Он высказал предположение, что возможна вероятность проникновения ионов и незаряженных частиц в ближайший к электроду слой, но данная область вероятнее всего может быть занята молекулами растворителя, в связи с этим возможность максимального приближения реализуема лишь в случае потери сольватной оболочки. В рамках данной теории были даны названия ионам, которые находятся в непосредственном контакте с электродами. Их принято называть «специфически адсорбированными ионами». Было выделено три области: *внутренняя плоскость Гельмгольца*, *внешняя плоскость Гельмгольца*, *диффузный слой*. Внутренней плоскостью принято считать плоскость, которая проходит через центры специфически адсорбированных ионов, внешней – плоскость, проходящую через центры сольватированных ионов. Диффузным слоем называют область за пределами внешней плоскости Гельмгольца.

Следующей теорией была теория, созданная в 1963-ем году учеными – Дж. Бокрисом, М. Девантаном и К. Мюллером [137]. Ими была предложена модель ДЭС, в которой учитывалось взаимодействие между молекулами растворителя и поверхностью электрода. Ученые смогли показать, что при изменении заряда поверхности появляется зависимость диэлектрической проницаемости этого слоя от напряженности электрического поля.

Работа, вышедшая в 1972 году, авторами которой являются Соффер и Фолман, была главным образом направлена на изучение эффектов ДЭС в пористых электродах [138]. Одним из главных выводов данной работы является то, что авторы смогли продемонстрировать, что даже маленькие поры, диаметр которых 0,5–3 нм, участвуют в процессах емкостной деионизации.

После 1995 года резко выросло количество работ в области емкостной деионизации [139–144], началась новая веха в развитии данного направления. Важным шагом к этому послужило представление Фармером углеродных аэрогелей [141], которые обладают хорошей электропроводностью и большими значениями удельной площади поверхности. Данные характеристики делают углеродные аэрогели перспективными электродными материалами для процессов опреснения воды.

1.2.3.2. Основные стадии и принципы процесса ЕМД и ЕД

В процессах емкостной деионизации можно выделить две основные стадии – *адсорбцию* (рисунок 1.30) и *десорбцию* (рисунок 1.31). На стадии адсорбции происходит опреснение раствора, на стадии десорбции – восстановление (регенерация) пористых электродов. Для реализации первой фазы емкостной деионизации к электродам прикладывается разность потенциалов, при этом ионы солей, которые растворены в воде, сорбируются на катоде и аноде, являющиеся высокопористыми материалами. Первая стадия емкостной деионизации протекает до насыщения электродов сорбируемыми ионами. После насыщения проводят вторую стадию – десорбцию. Для запуска второй фазы проводят переполюсовку (в случае использования ионоселективных мембран для реализации процессов ЕД – емкостной мембранной деионизации, ЕМД), либо отключают ячейку от источника тока. На стадии регенерации электродов происходит образование концентрата – небольшого объема раствора соли, который образовался после «выхода» ионов из пор электродов.

Для стадии десорбции используется около двадцати процентов раствора, остальная часть – для стадии адсорбции. После проведения стадии десорбции ячейка по ЕД вновь готова к проведению фазы опреснения.

Ионы сорбируются на межфазной поверхности в порах углеродного материала, при этом в процессах ЕД используются электроды, которые могут хранить ионы при прикладывании определенного напряжения. Данный процесс заполнения пор основывается на образовании ДЭС. Электрод считается насыщенным при выполнении условия, что все пространство, в котором возможно образование ДЭС, заполнено.

Процессы электросорбции/электродесорбции электродов в идеале представляют собой физические процессы, без химических реакций при протекании всех циклов сорбции-регенерации, данный факт благоприятствует долгому использованию углеродного материала в качестве анодов и катодов.

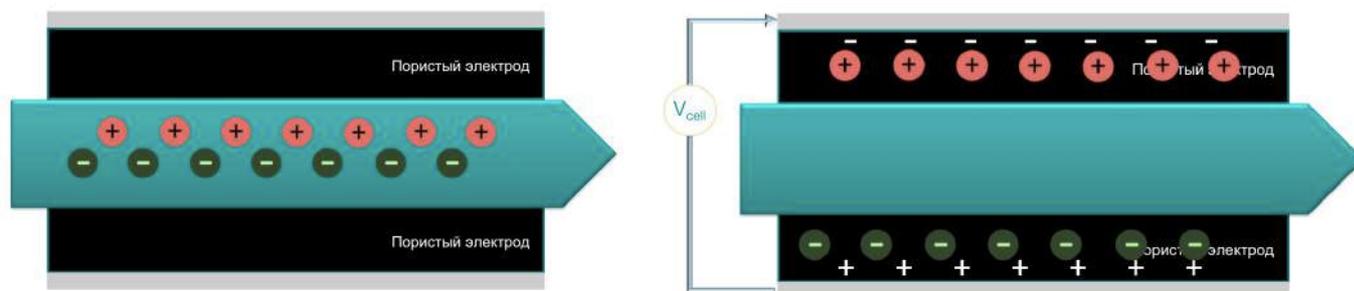


Рисунок 1.30. Стадия адсорбции в ячейке емкостной деионизации

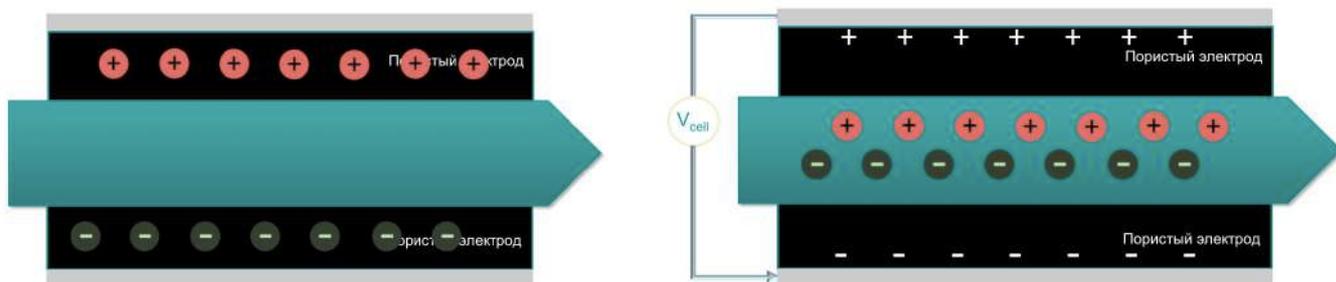


Рисунок 1.31. Стадия десорбции в ячейке емкостной деионизации

Модифицированным вариантом процесса емкостной деионизации является мембранная емкостная деионизация [145], в которой дополнительно добавляются две ионообменные мембраны (катионитовая и анионитовая) (рисунок 1.32 и рисунок 1.33). Добавление мембран приводит к улучшению следующих параметров:

- повышается эффективность электросорбции солей за счет отсутствия миграции ионов с поверхности электродов во время адсорбции [145,146];
- повышается эффективность сорбции соли также и на противоположном электроде по причине необходимости соблюдения условия электронейтральности [145,146];
- использование ячеек для ЕМД в режиме постоянного тока также может обеспечить пресную воду со стабильной низкой концентрацией растворенных солей;
- требуемый расход энергии ниже по сравнению с ячейками без катионитовой и анионитовой мембран.

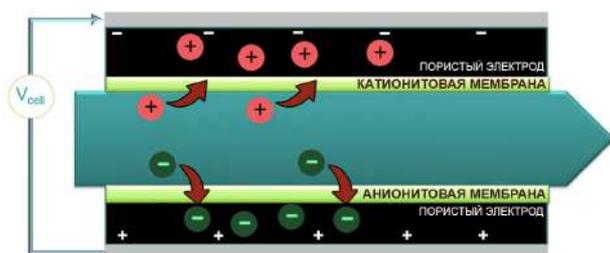


Рисунок 1.32. Стадия адсорбции в ячейке для мембранной емкостной деионизации

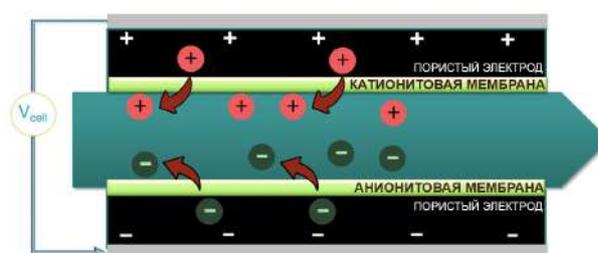


Рисунок 1.33. Стадия десорбции в ячейке для мембранной емкостной деионизации

Использование наноструктурированных электродов с высокими показателями удельной площади поверхности приводят к увеличению степени отбора иона из растворов при прикладывании разности потенциалов. Методы ЕМ и ЕМД также более эффективны с точки зрения потребляемой энергии [120,147,148], так как прикладываемое напряжение к электродам – около 1,2–1,4 В.

Механизм процессов ЕМД и ЕД основывается на том, при прикладывании разности потенциалов на поверхности электродов создается ДЭС [139,149,150]. Двойной электрический слой образуется при сорбции ионов из раствора на поверхности пористого электрода с развитой поверхностью [151,152]. Выходные характеристики процессов емкостной деионизации также

зависят от строения ДЭС. В большинстве теоретических работ описание происходящих процессов сводится к тому, что пористые электроды в процессах ЕМД и ЕД представляются как плоские конденсаторы с большой емкостью [150–153]. При этом существуют модели, которые описывают работу пористых электродов в электрохимических конденсаторах, в которых также имеют место быть процессы электросорбции и электродесорбции. В данных моделях учитываются и описываются процессы транспорта ионов по толщине электродов, и процессы зарядки и разрядки ДЭС. Гидродинамика потока раствора через ячейку ЕД/ЕМД не учитывается данной моделью. По этой причине для описания процессов электросорбционной очистки водных растворов используют одномерные модели пористых электродов. С использованием данных приближений теоретически рассчитывают процессы ЕМД в циклическом режиме в ячейках, в которых используются электроды с большими размерами пор, и большого канала для протекания раствора. При данных условиях процессы, которые протекают внутри электродов, не являются столь существенными, предельной стадией деионизации является перенос ионов на поверхность электродов.

Если обязательным условием поставленной задачи будет определение параметров, которые влияют на эффективность процесса, то выбор используемой модели вновь меняется. Применение модели плоского конденсатора не дает информации о необходимом размере пор для максимально эффективного процесса, о вкладе пор даже с самым маленьким размером (порядка 1–2 нм) в процессе деионизации, оптимального значения удельной площади поверхности, сорбции и диффузии в порах и большом количестве других факторов и процессов.

В связи с нехваткой информации и описания многих процессов нами была использована новая математическая модель [154,155] для описания процесса ЕД, ЕМД водных растворов и предсказания результатов циклов электроадсорбции-электродесорбции при использовании полученных нами углеродных аэрогелей как электродных материалов для ячейки по ЕМД.

Описание математической модели приведено в следующем разделе.

1.2.3.3. Математическое описание процессов емкостной деионизации

Схематическое изображение деионизатора представлено на рисунке 1.34 [154,155]. Модель состоит из двух плоских металлических пластин (а) определенной длины L_z , которая около нескольких см, на поверхность пластин помещен электропроводящий пористый материал (b) толщиной в доли мм (Н). Между пористыми материалами, помещенными на поверхность пластин, протекает раствор соли, ширина канала (потока) – L , составляющая несколько мм. Также на схеме обозначены скорость потока раствора в канале – V , прикладываемое напряжение – Φ .

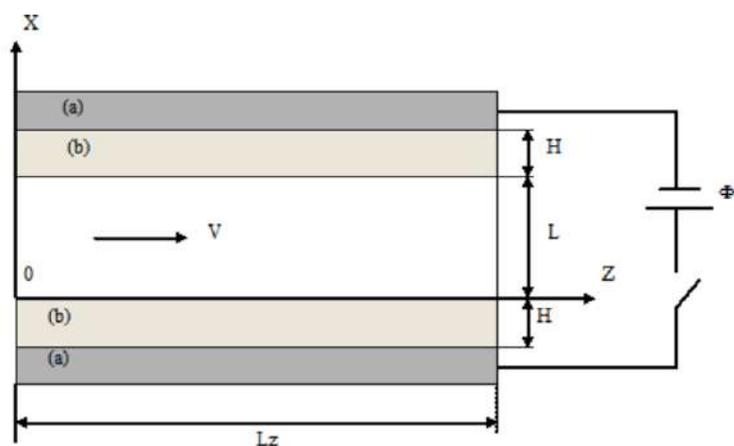


Рисунок 1.34. Схема деионизатора: V – скорость потока раствора в канале; H – высота пористого электрода; L – расстояние между слоями, ширина канала; Φ – прикладываемое напряжение; L_z – длина канала [154]

В начальный момент времени ячейка заполнена раствором, пористые электроды также насыщены раствором с концентрацией C_0 , где C_0 – доли моль/л. Считается, что в данном процессе диффузия катионов и анионов одинакова. Поры представляют собой цилиндры радиуса R_0 и высоты H , стенки пор расположены перпендикулярно относительно обкладок плоского конденсатора (рисунок 1.35). Разность потенциалов перед запуском процесса ЭМД/ЕД равна нулю, для реализации циклов электросорбции-десорбции замыкается цепь и прикладывается напряжение в 1,2 В. Такое минимальное значение напряжения используется во избежание процессов разложения воды, образования пузырьков.

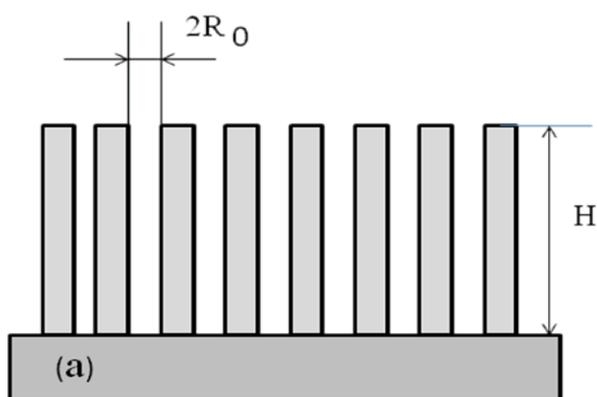


Рисунок 1.35. Модель пористого электрода: R_0 – радиус поры; H – высота поры [154]

Математическая модель фактически построена на решении уравнения Пуассона при определенных заданных граничных условиях, также использовании распределения Больцмана для заряженных частиц и расчете функций распределения потенциала и концентраций компонентов в порах.

На рисунке 1.36 представлена рассчитанная кривая изменения концентрации раствора на выходе из канала между пористыми электродами для стадий электродсорбции и

электродесорбции. Модель имела следующие параметры для обсчета: $C_0 = 0,2$ моль/л; $L_z = 60$ мм; $L = 5$ мм; $V = 2$ мм/мин; $R_0 \approx 0,04$ мкм; $H = 0,1$ мм; $\Phi = 1,2$ В.

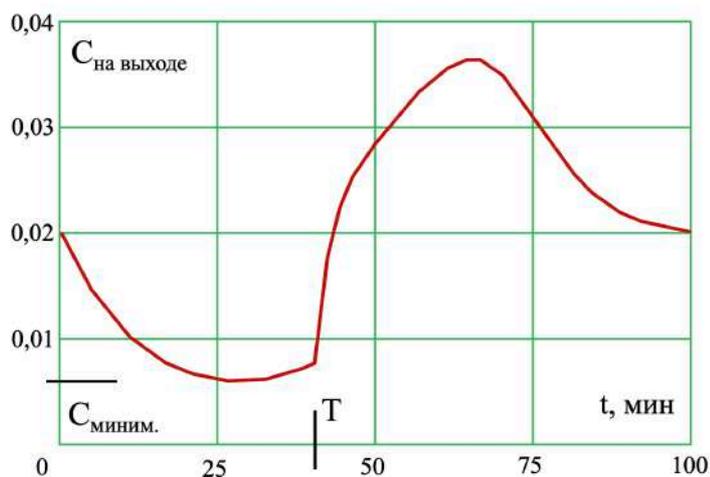


Рисунок 1.36. Зависимость концентрации раствора от времени процесса для цикла электросорбции-регенерации, рассчитанная по модели [154]

Главным выводом теоретически предсказанного процесса является то, что возникновение разности потенциалов между раствором в канале и самих порах электродов приводит к сдвигу равновесия концентраций ионов (закон Больцмана). Данный сдвиг определяет сорбцию ионов на электродах, создание распределенного слоя катионов и анионов на поверхности аэрогеля, также распределение заряда и по объему пор (данный эффект наблюдается при низких концентрациях раствора электролита) [154,155].

1.3. Заключение к литературному обзору. Обоснование выбора темы работы

Радиоактивные отходы образуются на всех технологических этапах ядерного топливного цикла при добыче и переработке урановой руды, при изготовлении и использовании ядерного топлива, регенерации облученного топлива, вывода из эксплуатации ядерных объектов. Ввиду различного химического состава этих отходов, содержащих как радионуклиды, так и органические вещества для решения проблем при обращении с ними актуальным является разработка новых технологий и новых материалов.

Углеродные материалы обладают целым рядом свойств, делающих их перспективными для применения их в качестве сорбентов при решении задач данной сферы. Среди характеристик стоит выделить такие как высокие значения удельной площади поверхности и легкая ее модификация, низкая токсичность, низкий удельный вес и возможность сжигания для минимизации вторичных отходов, а также возможность использования доступного сырья для синтеза углеродных материалов.

При рассмотрении вопросов загрязнения азотнокислых растворов экстрагентами или растворителями, часто применимыми при переработке отработавшего ядерного топлива, было

обнаружено, что в литературе мало описан данный вопрос. При этом является важным вопрос подбора эффективных сорбентов для очистки техногенных растворов, определения необходимых характеристик для высокоэффективных сорбентов, условия проведения количественной десорбции с поверхности углеродных материалов, а также возможности подбора селективного сорбента по отношению к органическим загрязнителям на фоне присутствующих в системе катионов радионуклидов.

Другая ситуация наблюдается для углеродных материалов, которые используются для сорбции катионов радионуклидов. Большое количество углеродных сорбентов с подходящими центрами связывания уже были синтезированы, были определены сорбционные емкости при различных условиях эксперимента. Несмотря на большую численность работ до сих пор существуют аспекты, которые нуждаются в доработке:

- Определение роли удельной площади поверхности и степени окисленности в сорбционных процессах;
- Определение необходимости функционализации углеродной поверхности определенными кислородсодержащими группами для улучшения сорбции катионов радионуклидов.

Принципиальным здесь является изучение вопроса влияния различных характеристик углеродных материалов на сорбцию радионуклидов: степени окисленности, удельной площади поверхности и наличия определенных функциональных групп.

Также анализ литературы показывает, что в течение последних десятилетий сохраняется интерес к созданию аэрогелей – чрезвычайно легких и прочных материалов, полезные свойства которых уже используются и могут быть использованы при обращении с жидкими радиоактивными отходами. За последние 10–15 лет особый интерес исследователей и инженеров привлекают так называемые эластичные и электропроводящие аэрогели из углеродных наноматериалов: углеродных нанотрубок, графена и их композиций. При этом в большинстве лабораторий, занимающихся аэрогелями, делаются попытки экспериментального доказательства возможности получения теоретически предсказанных ранее композитных, гибридных, аэрогелей с необычными свойствами, определяемыми ажурными структурами, создаваемыми при химическом взаимодействии периодически расположенных параллельных нанотрубок, пересекающих листы графена. Китайскими учеными, начиная с 2013 года, получены композитные аэрогели с рекордными характеристиками по плотности (близкими к плотности воздуха) и механическим свойствам. В 2016 году им удалось синтезировать и испытать аэрогели, которые способны сорбировать из воды и водных растворов до 270 г нефтепродуктов на 1 г аэрогеля. Появилось несколько работ в области использования композитных аэрогелей для получения электродных материалов для емкостной деионизации воды. Появились также

теоретические работы, предсказывающие свойства углеродных аэрогелей в процессах емкостной деионизации.

Российские исследователи активно работают и добились выдающихся результатов в программах создания аэрогелей на основе диоксида кремния и оксидов различных металлов. В то же время, как следует из анализа литературы, в стране практически не проводятся исследования в области аэрогелей из графена и углеродных нанотрубок, в особенности, композитных материалов с гибридными структурами. В профильных лабораториях не освоены сложные методики синтеза таких материалов и не предложены приоритетные разработки по созданию более эффективных и экологически безопасных методик. Все это может привести к тому, что может возникнуть необходимость закупки в других странах новых прорывных технологий, основанных на использовании аэрогелей, в том числе в такой перспективной области как переработка отработавшего ядерного топлива.

Литературный обзор также позволяет увидеть наиболее слабые места существующих разработок и определить конкретные направления исследований, которые позволили бы внести вклад в развитие науки и практики, связанной с композитными аэрогелями. Такими направлениями могут быть:

- Изучение и освоение лучших методик получения аэрогелей и изучение возможности их модификации с целью повышения экологической безопасности и экономической целесообразности;
- Разработка методик получения гидрофильного (смачиваемого водой) композитного аэрогеля без каких-либо добавок;
- Получение композитного аэрогеля, который можно было бы использовать одновременно и как функциональный, и как конструкционный материал, и испытать его в процессах мембранной емкостной деионизации водных растворов.

Исходя из указанных направлений и были сформулированы приведенные в разделе «Введение» цель работы и конкретные задачи, выполняемые в ходе ее достижения.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Материалы и реактивы

Получение активированных и окисленных образцов

КОН (х.ч.), этанол (C_2H_5OH , 96%), оксид графена (Graphenea, США), уксусная кислота (х.ч.), персульфат аммония (х.ч.).

Проведение экспериментов по сорбции ТБФ

Трибутилфосфат, 99% (Sigma Aldrich, 90820), HNO_3 (разб.), шприцевые фильтры, (нейлоновая мембрана, 0,22 мкм).

Для сравнения с синтезированными образцами были использованы коммерчески доступные материалы, такие как активированный углерод YP-80F (Kuraray Co., Япония) и пористый углерод (ACS Material, США).

Получение модифицированных пенополиуретановых и меламиновых матриц

Меламиновая губка (Германия), пенополиуретановая губка (Россия), оксид графена (Graphenea, США), этанол (C_2H_5OH , 96%), аскорбиновая кислота (ч.д.а), аммиак (25%), гидразин гидрат (99%), гидроксид калия (ч.д.а), а также деионизированная вода с удельным сопротивлением не менее 1 МОм·см.

Получение композитного аэрогеля

Препарат коллоидно-графитовый сухой из естественного графита, марка С-1 ТУ 113-08-48-63-90 (Россия), МУНТ («Деатлом», внутренний диаметр 2–20 нм, внешний диаметр 35–100 нм, длина (максимальная) – 5 мкм, электропроводность – $5 \cdot 10^4 \text{ См}^{-1}$), железная пластина (10x10x1 мм).

$KMnO_4$ (ч.д.а.), H_2SO_4 (конц.), HNO_3 (конц.), H_2O_2 (30%), H_2O (деионизованная), P_2O_5 (ч.д.а.), $K_2S_2O_8$ (ч.д.а.), HCl (1M), этанол (C_2H_5OH , 96%), глюкоза (ч.д.а.), поливинилпирролидон (со степенью полимеризации 10000).

Для гидрофилизации аэрогеля использовали азотную кислоту и пероксид водорода – HNO_3 (разб.) и H_2O_2 (1%).

Вспомогательное приборное оснащение эксперимента

Сушильный вакуумный шкаф LT-VO/20 Labtex, центрифуга лабораторная универсальная ОПН-16, перистальтический ВТ100-2J, амперметр М244, источник питания Б5-7, ультразвуковая ванна Elmasonic S100H, лиофильная сушилка FreeZone, Labconco, микроволновая инверторная печь Panasonic NN-SD372 (2,45 ГГц).

Синтез мезопористого активированного углерода и электродов на его основе

Крахмал (х.ч.), фенолформальдегидная смола марки «Фенотам ГР-326» (ООО «Крата», г. Тамбов), растворимая в воде с массовой долей нелетучих вещества 50% при 105°C; КОН (х.ч.); графеновые нанопластины, которые были получены ультразвуковым диспергированием

соединения терморасширенного графита в водном растворе фенолформальдегидной смолы по методике, описанной в работах [156,157]. Полученная водная паста содержит 4,86% графена и 2,43% фенолформальдегидной смолы в качестве стабилизатора.

Эксперименты с ячейкой ЕМД

NaCl (ч.д.а), монополярные гетерогенные ионообменные мембраны марок МК-40 и МА-41 (ООО «Инновационное Предприятие Щекиноазот»).

Приборное оснащение для экспериментов ЕМД

Перистальтический насос ВТ100-2J, амперметр М244, источник питания Б5-7, кондуктометр Эксперт-002.

2.2. Методики синтеза углеродных материалов

2.2.1. Синтез активированного биочара

Для получения активированного биочара (а-биочар) было использовано экономичное сырье в виде сосновых для а-биочар_1 и еловых шишек для а-биочар_2. Шишки многократно промывались этанолом, а затем дистиллированной водой. После этого они высушивались в печи в течение ночи. Далее проводили карбонизацию при температуре 500°C в течение 2 часов в потоке аргона при скорости нагрева в 5°C/мин. Материал, полученный путем карбонизации, измельчали на мелкие частицы, затем смешивали с КОН (массовое соотношение – 8:1) в 75% этаноле (200 мл). Смесь высушивали в вакуумной печи после перемешивания в течение ночи. Получали образцы а-биочар_1 и а-биочар_2.

2.2.2. Получение модифицированных матриц

2.2.2.1. Подготовка ОГ и ВОГ

Для получения коллоидного раствора углеродного материала использовали порошок оксида графена. Подготавливали 1 г оксида графена и диспергировали в 1 л деионизированной воды. Для получения стабильного раствора оксида графена добавляли дополнительно 5 мл аммиака (25%) (pH≈10). Далее коллоидный раствор подвергали ультразвуковой обработке в течение 2 часов.

Общая схема восстановления приведена на рисунке 2.1.

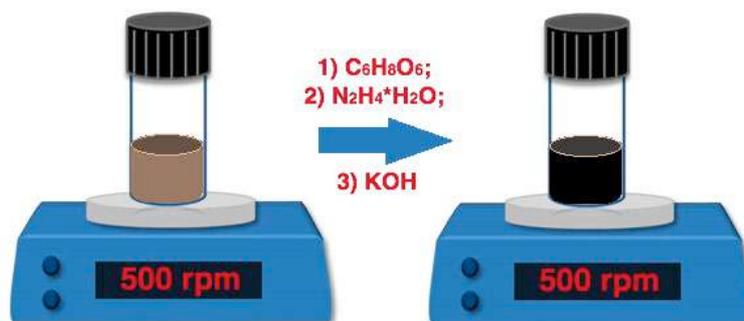


Рисунок 2.1. Общая схема восстановления оксида графена с использованием 1) аскорбиновой кислоты; 2) гидразин гидрата; 3) гидроксида калия

Первым методом восстановления оксида графена был реализован с использованием аскорбиновой кислоты (ВОГ_ак). Для этого в приготовленный коллоидный раствор ОГ концентрации 1 г/л и объемом 500 мл помещали 0,5 г аскорбиновой кислоты. Приготовленную смесь нагревали до 60°C и выдерживали в течение трех часов.

Второй метод восстановления оксида графена заключался в использовании гидразин гидрата. В приготовленный коллоидный раствор ОГ (500 мл концентрации 1 г/л) помещали 10 мл гидразин гидрата. Приготовленную смесь нагревали до 90°C и выдерживали в течение 1 час (ВОГ_ГГ).

Третий способ восстановления оксида графена – с использованием гидроксида калия: в заранее подготовленный ОГ объемом 500 мл и с концентрацией 1 г/л добавляли 10 мл 8 М раствора гидроксида калия. Приготовленную смесь нагревали до 90°C и выдерживали 1 час (ВОГ_КОН).

2.2.2.2. Модификация поверхности меламиновых матриц углеродными материалами

Общая схема модификации меламиновой матрицы представлена на рисунке 2.2.

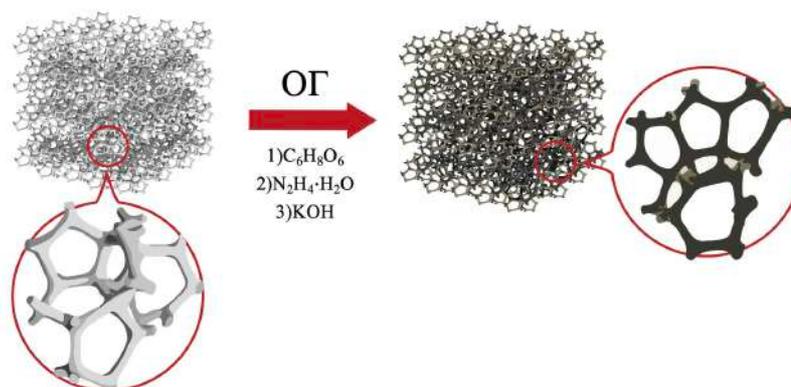


Рисунок 2.2. Общая схема модификации меламиновых высокопористых сорбентов

Кусочки меламина размером 2x2x2 см вырезали с помощью специального тонкого лезвия. Подготовленные кубики сорбента помещали в заранее приготовленный коллоидный раствор восстановленного оксида графена. После трехчасовой обработки в коллоидном растворе при температуре синтеза (восстановления ОГ) образцы помещали в сушильный шкаф на 12 часов для высушивания до постоянной массы ($T = 60^\circ C$). Высушенные образцы обрабатывали этанолом для вымывания избыточного количества графен-содержащего материала. Затем модифицированные меламиновые матрицы снова обрабатывали в сушильном шкафу при температуре 60°C в течение 12 часов до постоянной массы образцов.

2.2.2.3. Модификация поверхности пенополиуретановых матриц углеродными материалами

Кусочки пенополиуретана размером 2x2x2 см вырезались с помощью специального тонкого лезвия. Промывали этиловым спиртом и деионизированной водой, повторяли эту

процедуру дважды. Далее пенополиуретановые матрицы высушивали до постоянной массы. Подготовленные кубики пенополиуретана помещали в предварительно приготовленный коллоидный раствор восстановленного оксида графена. После трехчасовой обработки в коллоидном растворе при температуре синтеза – восстановления оксида графена – образцы помещали в сушильный шкаф при температуре 60°C на 12 часов. Высушенные образцы обрабатывали этанолом для вымывания избыточного количества восстановленного оксида графена. Затем их снова обрабатывали в сушильном шкафу в течение 12 часов и при температуре 60°C.

2.2.3. *Получение серии окисленных активированных образцов ОГ*

Порошок оксида графита подвергался термическому расслаиванию для получения восстановленной формы оксида графена с максимальными значениями удельной площади поверхности (по модели БЭТ) по методике, разработанной в работе [158]. Для этого оксид графита помещали в алюминиевый цилиндр большого объема и подвергали взрывному расслаиванию путем быстрого помещения образца в горячую печь при температуре ~230°C. Образец извлекали из печи примерно через 8 мин.

Расслоенный материал смешивали с гидроксидом калия в соотношении 1:8 по массе по методике, описанной в работах [158–160], затем добавляли водно-этанольный раствор, где содержание этанола составляло 70%. Далее оставляли смесь перемешиваться на ночь. После этого полученный материал высушивали в вакуумной печи, нагретой до 80°C, в течение ночи. Далее образец загружали в трубчатую печь для обработки в потоке аргона. Повышали температуру до 200°C и выдерживали в течение 1 ч для удаления воды, далее постепенно повышали температуру до 850°C, отжигали при этой температуре в течение 3ч и оставляли охлаждаться до комнатной температуры внутри печи. Затем материал помещали в 10%-раствор уксусной кислоты и перемешивали в течение ночи, далее промывали деионизированной водой в установке для вакуумной фильтрации и оставляли для высушивания в вакуумной печи.

После этого полученный материал (а-ВОГ) помещали в насыщенный раствор персульфата аммония с концентрацией 10 г/л, далее дисперсию непрерывно перемешивали при комнатной температуре в течение желаемого времени окисления, а именно, от 6 часов до 14 дней. Затем полученную дисперсию промывали деионизированной водой перед сушкой в вакуумной печи при комнатной температуре. Получали серию образцов: а-ОГ_6ч, а-ОГ_1Д, а-ОГ_3Д, а-ОГ_5Д, а-ОГ_7Д и а-ОГ_14Д.

2.2.4. *Синтез окисленного активированного биочара*

Полученный материал (а-биочар_1 и а-биочар_2) помещали в насыщенный раствор персульфата аммония с концентрацией 10 г/л, далее дисперсию непрерывно перемешивали при

комнатной температуре в течение желаемого времени окисления, а именно, в течение 10 дней. Затем полученную дисперсию промывали деионизированной водой перед сушкой в вакуумной печи при комнатной температуре. Получали образцы: ао-биочар_1, ао-биочар_2.

2.2.5. Синтез «легкого» аэрогеля

Первый этап – синтез ОГ. Для этого смешивали в течение суток графитовые хлопья (рисунок 2.3) массой 5 г со смесью концентрированных серной и азотной кислот в соотношении 3:1 в большом стеклянном стакане объемом 1 л. Затем разбавляли смесь деионизированной водой,



Рисунок 2.3. Препарат коллоидно-графитовой сухой из естественного графита, марка С-1 ТУ 113-08-48-63-90 (Россия)

а через 2 ч отфильтровывали. Осадок промывали деионизированной водой несколько раз, далее сушили его при температуре 60°C в сушильном шкафу. Осадок обрабатывали СВЧ-излучением в течение 3 мин (950 Вт) в микроволновой печи. Получали *промежуточный продукт 1*, 300 мл серной кислоты, 4,2 г персульфата калия, 6,2 г фосфорного ангидрида помещали в колбу и перемешивали в течение 5 ч при температуре 80°C.

Смесь охлаждали до комнатной температуры, фильтровали и промывали несколько раз деионизированной водой. Далее высушивали осадок при комнатной температуре. Получали *промежуточный продукт 2* и 15 г перманганата калия медленно (в течение часа) помещали в раствор концентрированной серной кислоты при температуре 0°C. Перемешивали полученную суспензию в течение двух часов при температуре 35°C, после чего разбавляли деионизированной водой, а затем добавляли 10 мл перекиси водорода. Полученный коллоидный раствор оставляли на ночь. После этого разделяли на пробирки по 50 мл и центрифугировали (5000 об/мин) в течение 20 мин, несколько раз промывали водой и одномолярным раствором соляной кислоты. Процедуру повторяли трижды. Получили стабильный коллоидный раствор оксида графена (рисунок 2.4), который необходимо хранить в закрытой посуде без доступа света и воздуха. На последней стадии использовали также ультразвуковую обработку для дополнительного увеличения расстояния между графеновыми слоями.

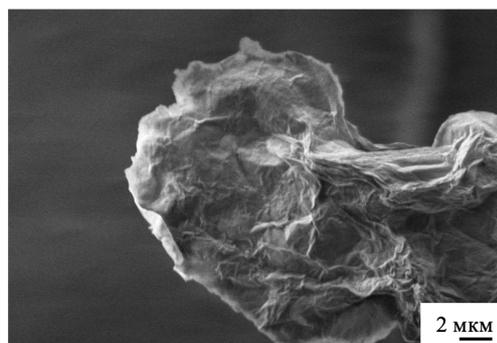
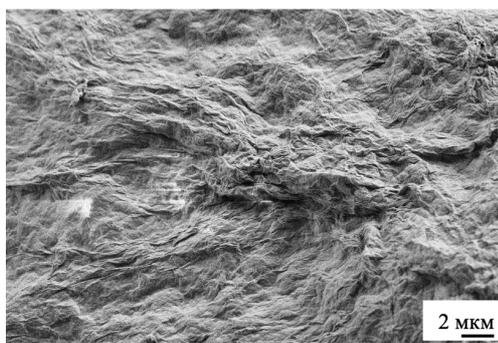


Рисунок 2.4. Снимки оксида графена со сканирующего электронного микроскопа

Методика, которая используется на данной стадии, близка к методикам, описанным в работах [17,69]. На втором этапе получали коллоидный раствор на основе оксида графена и многослойных углеродных нанотрубок. Для этого смешивали 75 мг углеродных нанотрубок (рисунок 2.6) (характеристики приведены в таблице 2), 0,75 мг поливинилпирролидона, 30 мл этилового спирта и обрабатывали данную смесь в ультразвуковой ванне в течение 5 часов. Получали коллоидный раствор углеродных нанотрубок (рисунок 2.6, рисунок 2.7).



Рисунок 2.5. Внешний вид МУНТ «Деатлом»

Таблица 2. Характеристики многослойных углеродных нанотрубок

Наименование параметра	Результат испытаний
внешний диаметр нанотрубок	35–100 нм
внутренний диаметр нанотрубок	2–20 нм
наличие элементов S, Cl, P	–
длина	20 мкм



Рисунок 2.6. Коллоидный раствор углеродных нанотрубок после обработки в ультразвуковой ванне

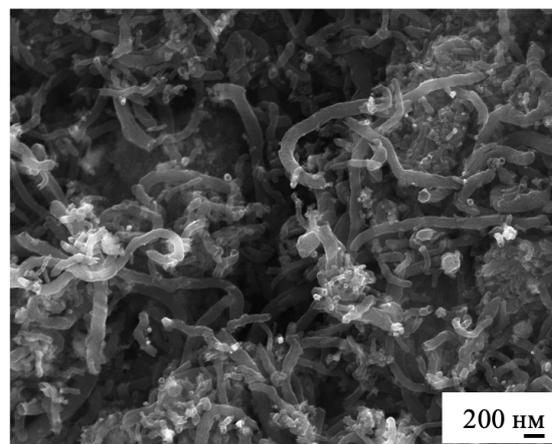


Рисунок 2.7. Снимки углеродных нанотрубок со сканирующего электронного микроскопа

После этого смешивали полученный ранее коллоидный раствор оксида графена со спиртовой дисперсией углеродных нанотрубок (рисунок 2.6) в соотношении, обеспечивающем массовое отношение оксида графена и углеродных нанотрубок, равное 15:1 (при общем объеме 100 мл) и перемешивали в течение одного часа.

Далее добавляли 0,1 г глюкозы, смесь нагревали и перемешивали при 95°C в течение 1 часа, а затем оставляли при комнатной температуре еще на 2 часа.

На третьем этапе смесь лиофилизировали для получения монолитного аэрогеля на основе композита из восстановленного оксида графена и углеродных нанотрубок. Синтезированный материал обрабатывали микроволновым излучением в течение пяти минут (950 Вт/дм³).

На четвертом этапе проводили гидрофилизацию материала. Для этого синтезированный материал обрабатывали в смеси растворов азотной кислоты (5%) и перекиси водорода (1%) в течение 10 мин при комнатной температуре.

2.2.6. Синтез «плотного» аэрогеля

Вышеописанные стадии для получения плотного аэрогеля схожи со стадиями для получения «легкого» аэрогеля за исключением следующих изменений во втором этапе: а) железную пластину размером 10x10x1 мм помещали в коллоидный раствор в соответствии с методом, описанным в работе [43] и б) после восстановления глюкозой (в присутствии Fe), 5% (по массе) поливинилпирролидона добавляли в коллоидную смесь восстановленного оксида графена и углеродных нанотрубок, затем перемешивали в течение 2 часов при температуре 60°C. Электроды нужного размера вырезались вручную из готовых монолитных материалов.

2.2.7. Получение мезопористого активированного углерода

100 г крахмала и 100 мл деионизированной воды смешивали в емкости из нержавеющей стали. Смесь перемешивали до получения однородной густой смеси. Далее добавляли 350 г фенолформальдегидной смолы и 150 г водной графен-содержащей пасты. Плотно закрывали емкость, в которой была помещена смесь. Весь объем нагревали в печи со скоростью 10°C/мин и выдерживали 4 часа при температурах 140°C и 160°C и 8 часов при 300°C до затвердевания смолы. Промежуточный продукт, полученный после температурной обработки, представлял собой твердую пористую массу. 10 г полученного продукта загружали в стальной стакан для дальнейшей активации, добавляли туда же 30 г гидроксида калия. Плотно закрывали стакан крышкой и помещали в муфельную печь для температурной обработки в аргоне (0,5 дм³/мин). Скорость температурного нагрева – 5°C/мин. Нагревали до 750°C, затем выдерживали при такой температуре 4 часа. Далее полученный продукт заливали избытком воды, фильтровали, промывали повторно водой и растирали в ступке. Измельченный углеродный материал заливали соляной кислотой, оставляли на сутки. Через 24 часа суспензию разбавляли деионизированной водой, фильтровали, промывали водой до нейтрального значения pH, высушивали в печи при

температуре 110°C. Синтезированный мезопористый углеродный материал подвергли финальной температурной обработке в потоке аргона в трубчатой печи при температуре 350°C.

2.3. Методы исследования

Для характеристики углеродных материалов использовали инфракрасную (ИК) спектроскопию, которая проводилась на ИК-Фурье спектрометре Bruker Tensor27 в диапазоне 4000–500 см⁻¹ в режиме НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения).

Спектры комбинационного рассеяния материалов снимали на спектрометре/микроскопе Renishaw InVia Reflex. Съемка велась на лазере с характеристической длиной волны излучения 514 и 633 нм.

Микрофотографии РЭМ получали с помощью растрового электронного микроскопа Carl Zeiss NVision 40. Увеличение при съемке микрофотографий составляло от 3000 до 300000, изображения получали во вторичных электронах. Также работа проводилась на сканирующем электронных микроскопах JEOL JSM-6490 LV и TESCAN VEGA3 LMU.

Определение площади поверхности образцов и распределения пор по размерам углеродных материалов проводили методом капиллярной сорбции-десорбции азота на анализаторе сорбции газов Quantachrome NOVA 4200e. При этом использовали три подхода: модель Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ, определение удельной площади поверхности), метод Баррета-Джойнера-Халенды (БДХ) и нелокализованная теория функционала плотности (НТФП) – для определения распределения пор по размеру.

Для характеристики поверхности углеродных материалов был использован метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, данные которого были получены с использованием спектрометра Kratos Axis Ultra DLD.

Как один из методов анализа углеродных материалов также был использован рентгенофазовый анализ. Съемку рентгенограмм при комнатной температуре проводили с использованием камеры Гинье Huber G670 (Cu K α_1 – излучение, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) и дифрактометра BrukerD8 Advance (CuK α – излучение, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

Электропроводность образцов измеряли в ячейке ProboStat (Norecs) обычным двухэлектродным методом и методом Ван-дер-Пау (4-контактным). Образцы в форме цилиндров ($d \approx 6\text{--}8 \text{ мм}$, $h \approx 10,0\text{--}12,0 \text{ мм}$) с торцов зажимались платиновыми сеточками, при этом съемка велась в гальваностатическом режиме, где образец выступал в качестве токоприемника. Измерения проводимости постоянного тока были выполнены с использованием потенциостата Autolab PGSTAT302N/гальваностата в режиме циклической вольтамперометрии в диапазоне напряжений от -100мВ до 100 мВ при скорости сканирования по току 10 мВ/с. Результирующее удельное сопротивление было рассчитано из наклонов кривых вольт-амперных характеристик с учетом геометрии образца.

Спектроскопию в области протяженной тонкой структуры рентгеновского поглощения (Extended X-ray absorption fine structure spectroscopy, EXAFS) проводили на станции структурного материаловедения в научно-исследовательском центре «Курчатовский институт» (г. Москва, Россия). Метод обратного Монте-Карло с эволюционным алгоритмом (RMC/EA) использовался для оптимизации структурных параметров предложенной структурной модели по данным EXAFS-спектроскопии. Данный подход позволяет извлекать трехмерную атомарную структуры локального атомного окружения. Подгонка выполняется с использованием программы EvAX. Важнейшим преимуществом метода RMC является автоматическая обработка многократных путей рассеяния. Включение многократных путей в обычную процедуру подгонки EXAFS обычно связано с резким увеличением числа варьируемых параметров, что часто делает полученные результаты ненадежными. В EvAX EXAFS-спектр усредняется по набору сигналов $\chi(k)$, вычисляемых с использованием кода многократного рассеяния FEFF8. Экспериментальные и теоретические спектры сравнивались в пространстве вейвлет-преобразования (WT).

Термогравиметрический (ТГ) анализ проводили с использованием термоаналитической установки Netzsch STA 409 PC/PG (Netzsch, Германия) на воздухе в корундовых тиглях в температурном диапазоне 40–800°C со скоростью нагрева 5°C/мин (масса навески 10–20 мг). Также был использован прибор синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 F3.

Определение количества трибутилфосфата, растворенного в азотной кислоте, проводили с использованием масс-спектрометра с индуктивно-связанной аргонной плазмой (МС-ИСП) ICPE-9820 производства фирмы Shimadzu, характеристика аргона – газообразный, высокой частоты, ТУ 6-21-12-94.

Активность радионуклидов измеряли с помощью жидкостной сцинтилляционной спектроскопии на приборах TriCarb 2700TR, Canberra Packard Ind., USA и Quantulus-1220, PerkinElmer, также были использованы спектрометры гамма-излучения DSPEC50 (Ametek, США) и GR3818 (Canberra Ind., США).

Для характеристики коллоидных растворов оксида графена и его восстановленных форм был использован спектрофотометр в УФ- и видимой областях UV-1900i Shimadzu.

2.3.1. Расчет плотности гидрофобных образцов

Для определения плотности гидрофобных образцов, в частности, композитного аэрогеля,

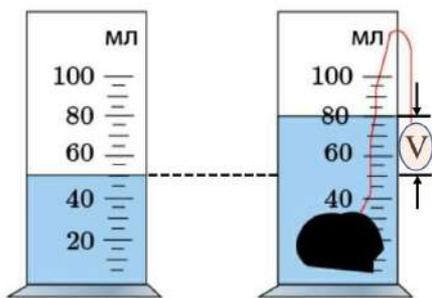


Рисунок 2.8. Схематическое представление метода определения объема любого тела

обладающего водоотталкивающими свойствами, использовали классический метод, который основывается на том, что при погружении тела с известной массой в жидкость (с помощью груза с известным объемом) объем жидкости с погруженным в нее телом увеличивается на величину объема тела (рисунок 2.8). Применяемый метод избавляет от необходимости подготовки образцов правильной формы для определения его объема. Зная объем тела, мы можем

посчитать и значение плотности, которое является важной характеристикой высокопористых углеродных аэрогелей.

2.3.2. Измерение удельной площади поверхности и распределения пор по размерам

Метод сорбции и капиллярной конденсации газов очень важен для определения таких характеристик твердофазных веществ как удельная площадь поверхности, пористость, расчет объема пор, распределение пор по размерам.

Площадь поверхности образца, общий объем пор и распределение пор по размерам могут быть вычислены различными моделями: модель Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) – определение удельной площади поверхности, метод Баррета-Джойнера-Халенды (БДХ) и теория нелокального функционала плотности (ТНФП) – для определения распределения пор по размеру.

На рисунке 2.9 приведена классификация изотерм сорбции, которую опубликовал IUPAC в 1985 году [161], основываясь на обширном литературном обзоре, который выпустили ученые – Брунауэр, Демминг и Теллер [162].

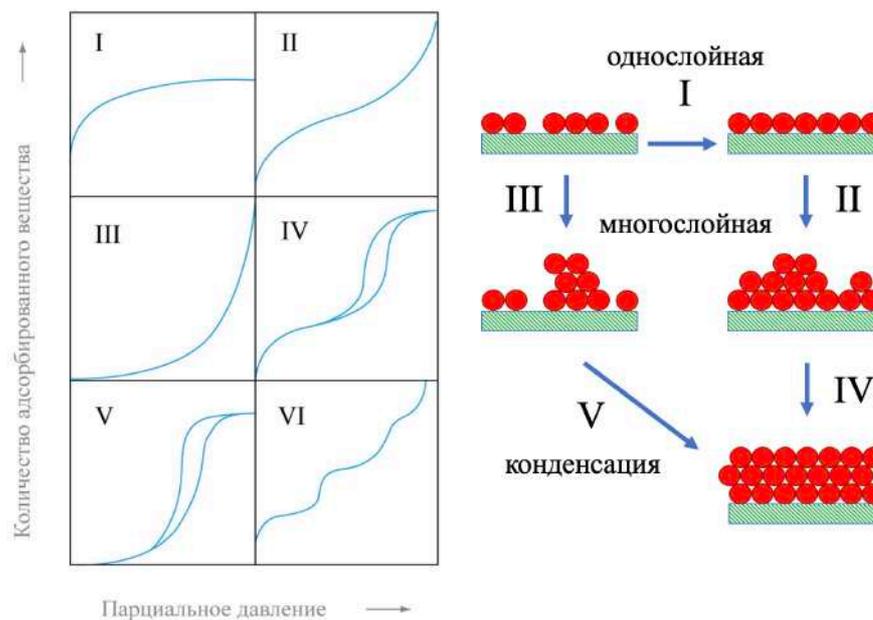


Рисунок 2.9. Классификация изотерм сорбции по IUPAC [161,162]

Всего можно выделить шесть типов изотерм сорбции (рисунок 2.9). Изотерма типа I характерна для твердых микропористых тел, которые имеют относительно небольшие значения удельной площади поверхности, к примеру, цеолиты, пористые оксиды. Ограниченное поглощение определяется доступным объемом микропор, а не площадью внутренней поверхности. Изотерма типа II характерна для непористых или макропористых образцов. Изотерма типа II указывает на полимолекулярную адсорбцию. Изотерма типа III не распространены, но есть ряд систем, которые характеризуются такими изотермами, к примеру, система азот-полиэтилен. Данный тип характерен для непористых образцов с малыми значениями энергии взаимодействия адсорбент-адсорбат. Изотерма типа IV характеризуется наличием петли гистерезиса, которая связана с капиллярной конденсацией, происходящей в мезопорах, и ограниченным поглощением в диапазоне высоких относительных давлений. Начальная часть изотермы типа IV относится к полимолекулярной адсорбции, поскольку она проходит по тому же пути, что и соответствующая часть изотермы типа II, полученная с данным адсорбатом на той же площади непористой поверхности. Изотермы IV типа характерны для многих мезопористых промышленных образцов. Изотерма типа V встречается редко, схожа с изотермой III типа слабым взаимодействием адсорбент-адсорбат, характерна для некоторых непористых сорбентов. Изотерма VI типа представляет собой ступенчатую многослойную адсорбцию на однородной непористой поверхности. В данном типе изотерм «резкость» ступенек зависит от системы и температуры. Высота ступени характеризует емкость монослоя для каждого адсорбированного слоя и в простейшем случае остается почти постоянной для двух или трех адсорбированных слоев. Изотерма типа VI описывает сорбцию на непористых сорбентах с однородной поверхностью.

Для нахождения величины емкости монослоя из изотермы, необходимо дать количественную интерпретацию последней. Достаточно сложно манипулировать различными выдвинутыми теориями для успешного решения этой задачи. Но наиболее успешным и распространенным методом на сегодняшний день является метод Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ).

2.3.4.1. Метод Брунауэра-Эммета-Теллера

Уравнение БЭТ связывает адсорбцию вещества на поверхности твердого тела с относительным давлением пара того же вещества над поверхностью. В модели БЭТ вводятся следующие важные допущения:

1. Поверхность адсорбента является однородной и, следовательно, все адсорбционные центры энергетически эквивалентны;
2. Адсорбционные центры послойно заполняют молекулы адсорбата, причем молекулы во всех слоях, следующих за первым, рассматриваются как совершенно идентичные;
3. Модель учитывает лишь силы взаимодействия между молекулами адсорбата и адсорбента («вертикальные» силы) и пренебрегает силами взаимодействия между молекулами адсорбата на поверхности в данном адсорбционном слое («горизонтальные» силы).

В модели БЭТ поверхность твердого тела рассматривается как совокупность адсорбционных центров. В состоянии динамического равновесия скорость конденсирующихся на свободных центрах молекул газа равна скорости испарения молекул с занятых центров.

2.3.4.2. Метод Баррета-Джойнера-Халенды

Для определения объема мезопор и распределения их по размеру в основном используется теория Баррета-Джойнера-Халенды (БДХ).

Суть модели заключается в следующем: при некотором малом относительном давлении p/p_0 маленькие поры уже заполнены адсорбатом (или еще заполнены, если речь идет о десорбции), на стенках более крупных пор находится адсорбционный слой толщиной t .

При дальнейшем повышении относительного давления заполняются поры более крупного размера, толщина адсорбционного слоя на стенках остальных пор увеличивается. В результате уравнение, предложенное Барретом-Джойнером-Халендой, имеет следующий вид:

$$V_{\text{адс}}(x_k) = \sum_{i=1}^k \Delta V_i(r_i \leq r_c(x_k)) \sum_{i=k+1}^n \Delta S_i t_i(r_i \geq r_c(x_k))$$

где $V_{\text{адс}}$ – объем адсорбата ($\text{см}^3/\text{г}$) при относительном давлении x_k , V – объем пор ($\text{см}^3/\text{г}$), S – удельная площадь поверхности ($\text{м}^2/\text{г}$), t – толщина адсорбционного слоя.

Согласно этой формуле, объем адсорбата, соответствующий k -ой точки адсорбции, можно разделить на две части: первая сумма равна объему адсорбата, конденсированного в порах

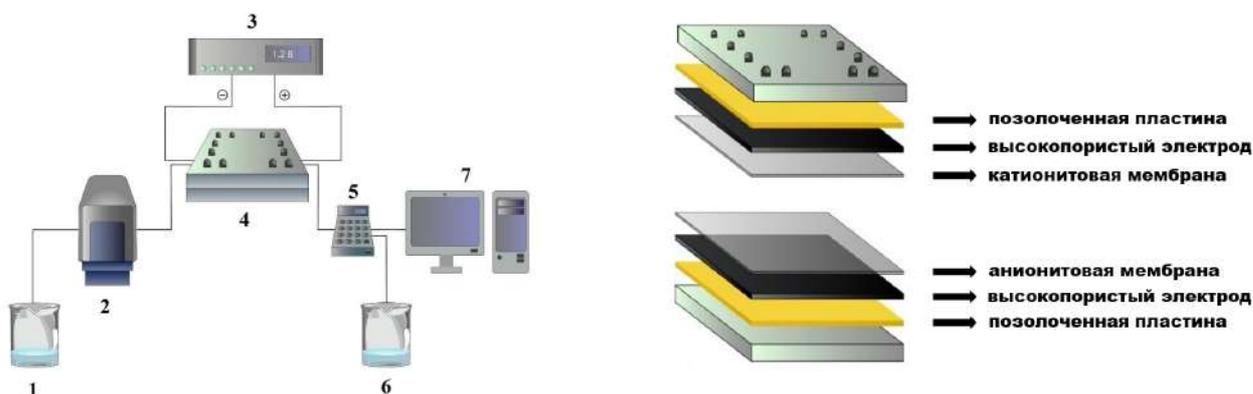
размером меньше $r_c(x_k)$; вторая сумма представляет собой объем адсорбционной пленки на стенках пор размером больше $r_c(x_k)$.

2.3.4.3. Теория нелокального функционала плотности

Нелокализованная теория функционала плотности [163,164] в последнее время набирает популярность как метод оценки распределения пор по размерам для микро- и мезопористых материалов.

Метод с использованием теории нелокального функционала плотности может анализировать распределение пор по размерам от микро- до мезопор, что является одним из больших преимуществ по сравнению с другими теориями и подходами к порометрии. Кроме того, применение этой теории повышает точность анализа размеров микропор. Особенностью и важным критерием данной теории является то, что появляется возможность описания постепенного изменения плотности адсорбата вблизи стенок поры.

2.4. Эксперименты с ячейкой для емкостной деионизации воды



(a)



(б)

Рисунок 2.10. Схема и фото (а) лабораторной установки: 1 – раствор соли; 2 – перистальтический насос; 3 – потенциостат; 4 – ячейка; 5 – кондуктометр; 6 – слив; 7 – компьютер; схема и фото (б) электрохимической ячейки

Установка для емкостной деионизации воды (рисунок 2.10) состоит из источника питания, перистальтического насоса (с дополнительными емкостями для жидкости, которую необходимо

ввести в ячейку, и для жидкости, которую необходимо вывести, – в случае динамического режима), самой ячейки ЕМД и амперметра для измерения тока внутри рабочей зоны (рисунок 2.11). Для динамического режима процесса ЕМД используют кондуктометр для измерения электропроводности аликвот раствора, который выходит из рабочей ячейки.

Строение ячейки для опреснения воды представлены на рисунке 2.11.



Рисунок 2.11. Схема ячейки для емкостной (мембранной) деионизации воды:

- 1 – токовывод (для измерения тока);
- 2 – уплотняющий контур;
- 3 – электрод (аэрогель);
- 4 – отверстие для ввод/вывода жидкости;
- 5 – штуцер для ввод/вывода жидкости;
- 6 – контакты (для подачи напряжения);
- 7 – монополярные гетерогенные ионообменные мембраны: катионитовая/анионитовая

Установка может работать в двух режимах: статическом (с ограниченным объемом раствора внутри) и динамическом (при пропускании раствора через ячейку).

Статический режим. *Входные данные эксперимента:*

- концентрация раствора хлорида натрия составляла 1,0 г/л;
- к электродам прикладывалось напряжение, равное 1,2 В (большие напряжения не выбирались во избежание электролиза водных растворов);
- объем одного пористого электрода (аэрогеля): 4 см³;
- свободный объем ячейки составлял 42,3 см³.

Динамический режим. *Входные данные эксперимента:*

- концентрация раствора хлорида натрия составляла от 0,1 и до 1,0 г/л;
- к электродам прикладывалось напряжение, равное 1,2 В;
- объем одного пористого электрода (аэрогеля): 3 см³;
- свободный объем ячейки составлял 25 см³;
- скорость пропускания раствора равнялась 25 см³/ч.

Также для реализации динамического режима ЕМД использовали ячейку больших размеров со следующими параметрами: 12x3x0,5 см и 12x3x0,2 см.

2.4.1. Автоматизация процесса сбора аликвот и данных

Для автоматического сбора аликвот и кондуктометрических данных длительных процессов емкостной деионизации и для дальнейшего их исследования был сконструирован и запрограммирован автосемплер. Программа была написана с использованием программного обеспечения Arduino. Штатив для пробирок съемный, система была подстроена под любое количество пробирок и любого их объема.

2.5. Сорбционные эксперименты с радионуклидами

2.5.1. Сорбционные эксперименты с U(VI)

Все сорбционные эксперименты проводились в пластиковых флаконах. Углеродные коллоидные растворы были подготовлены путем диспергирования порошков в водных растворах (0,1 и 0,5 г/л). Использовали смесь изотопов $^{232,233}\text{U(VI)}$ и природного урана для получения изотерм сорбции на углеродных материалах.

Значение pH измеряли с помощью комбинированного стеклянного pH-электрода (InLab Expert Pro, Mettler Toledo) с иономером (SevenEasy pH S20-K, Mettler Toledo) и доводили до $5,1 \pm 0,1$ добавлением небольшого количества разбавленных растворов HClO_4 или NaOH .

Для построения изотерм сорбции через каждые 24 часа измеряли pH раствора. Отбор аликвоты проводился только при условии сохранения pH в диапазоне $5,1 \pm 0,1$. После уравнивания отбирали фиксированный объем аликвоты, центрифугировали при относительном ускорении центрифуги 40 000 g в течение 20 мин (Allegra 64R, Beckman Coulter) для отделения твердой фазы от исследуемого раствора, в котором измерялась активность оставшегося в растворе урана методом ЖСС. Сорбция была рассчитана по разнице между начальной и равновесной концентрации урана в растворе после контакта с твердой фазой.

2.5.2. Сорбционные эксперименты с Am(III)

Все сорбционные эксперименты проводили в пластиковых флаконах. Были подготовлены растворы азотной кислоты двух концентраций: 0,5 и 3 М. В приготовленные растворы добавляли углеродные сорбенты в таком количестве, чтобы содержание углеродного материала составляло 0,2 г/л. Далее в систему помещали радиоактивную метку $^{241}\text{Am(III)}$ для исследования сорбции. В начальный момент времени, а затем каждые 24 часа в течение 35 суток отбирали аликвоту объемом 1 мл для изучения процесса сорбции используемого радионуклида на углеродных материалах, эффективных для сорбции ТБФ. Аликвоту центрифугировали при 20 000 g в течение 5 мин (Allegra 64 R, Beckman Coulter) для отделения твердой фазы от раствора. Сорбцию рассчитывали как разницу между исходной активностью радионуклидов и активностью, измеренной в растворе после центрифугирования:

$$\text{Сорбция, \%} = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100\%,$$

где A_0 – удельная активность радионуклида, добавленного в систему, A_1 – удельная активность радионуклида в растворе после сорбции.

Активность радионуклидов измеряли методом жидкостной сцинтилляционный спектрометрии (Quantulus GCT 6220, Perken Elmer).

2.6. Сорбционные эксперименты с трибутилфосфатом

Общая схема эксперимента представлена на рисунке 2.12. На первоначальном этапе были приготовлены растворы 0,5 и 3М азотной кислоты. Далее его объединяли с раствором ТБФ, чтобы получить следующие концентрации растворов по ТБФ в г/л: 0,1; 0,3; 0,35; 0,4; 0,45; 0,5; 0,55; 0,6. Для установления равновесия подготовленные растворы выдерживали несколько дней перед экспериментом.

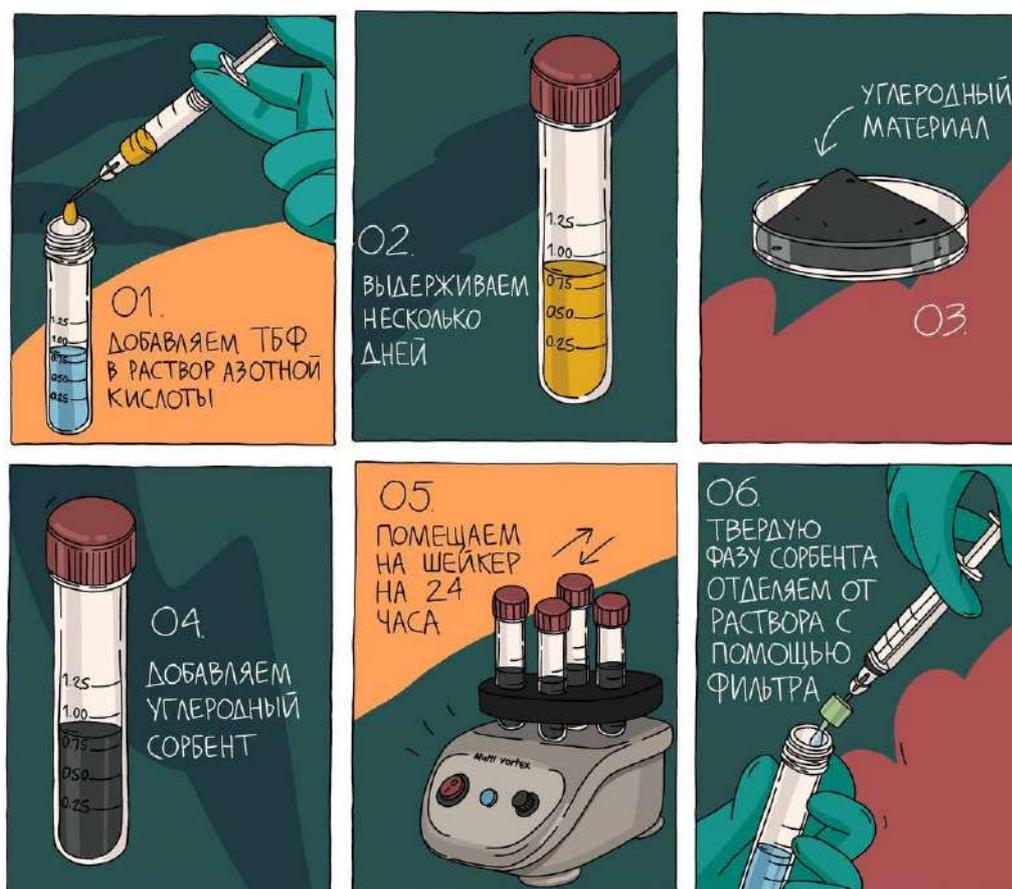


Рисунок 2.12. Схема сорбционного эксперимента с трибутилфосфатом

Для определения сорбционных свойств в 50 мл смешанного раствора помещали заранее взвешенный сорбент для достижения необходимой концентрации. Содержание сорбента варьировали от 0,1 и до 2 г/л. Далее смесь помещали на шейкер для реализации процесса сорбции в течение 24 часов. Затем отбирали алиquotы для исследования с использованием масс-

спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП). Твердую фазу сорбента отделяли от раствора с использованием нейлонового фильтра с размером пор 0,22 мкм.

Значения сорбции было рассчитаны с использованием данных по начальным значениям содержания трибутилфосфата, растворенного в разбавленном растворе азотной кислоты, и содержанию ТБФ, измеренному после процессов сорбции в аликвоте, отобранной после фильтрации.

2.7. Сорбционные эксперименты с нефтью и нефтепродуктами

Для определения сорбционных свойств материалов проводились эксперименты по сорбции воды, сырой нефти, бензина, дизельного топлива. Первым шагом фиксировали массу образцов до проведения эксперимента (m_0). Затем в течение 2 минут образец выдерживали в стакане с избыточным количеством сорбируемой жидкости. По истечению времени высокопористые матрицы аккуратно доставали с использованием специальных сит для избавления от излишка жидкости. После этого определяли массу образца после завершения процесса сорбции (m_1).

Сорбцию определяли с использованием полученных данных по формуле следующим образом:

$$Q = \frac{m_1 - m_0}{m_0}, \text{ где}$$

m_1 – масса образца после процесса сорбции; m_0 – начальная масса образца.

Использовали нефть Царичанского месторождения с плотностью при 20°C – 848 кг/м³, также использовали бензин БР-2 плотностью 700 кг/м³ при 20°C и дизельное топливо марки ДТ-3-К5, типа I, плотностью 818 кг/м³ при 15°C.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Сорбция трибутилфосфата углеродными материалами

3.1.1. Характеризация синтезированных образцов

Трибутилфосфат (ТБФ) – широко распространенный экстрагент, обычно используемый при переработке ОЯТ урана и трансурановых элементов в том числе в распространенном Пурекс-процессе (Plutonium-Uranium Recovery by Extraction). Из-за растворимости экстрагента в растворах азотной кислоты (растворимость ТБФ в воде – 0,45 г/л, в 2М HNO_3 – 0,3 г/л, 3М HNO_3 – 0,2 г/л) возникают проблемы при дальнейшем обращении с ними.

Для сорбции ТБФ из разбавленных растворов азотной кислоты тестировали более 30 различных материалов из классов углеродных материалов (к примеру, графен-содержащие углеродные аэрогели, ОГ, ВОГ), терморасширенного графита, модифицированных природных минералов (к примеру, додецилтриметиламмоний бромид-бентонит, дидецилдиметиламмоний бромид-бентонит), материалов на основе диоксида кремния (к примеру, силикагель микропористый, МСМ-41 (мезопористый SiO_2), сульфофенил-МСМ-41, 3-аминопропил-МСМ-41). Наилучшие результаты по сорбции ТБФ, растворенного в разбавленной азотной кислоте (0,5М), показали следующие материалы: а-биочар, а-ВОГ, активированный углерод (УР-80F, Kuraray Co., Япония) и пористый углерод (ACS Material, США).

Активированный биочар (а-биочар) [114] представляет собой пористый углеродный материал с диаметром пор от 1 до 4 нм (модель БДХ), также наблюдается вклад пор меньше 1 нм (рисунок 3.1).

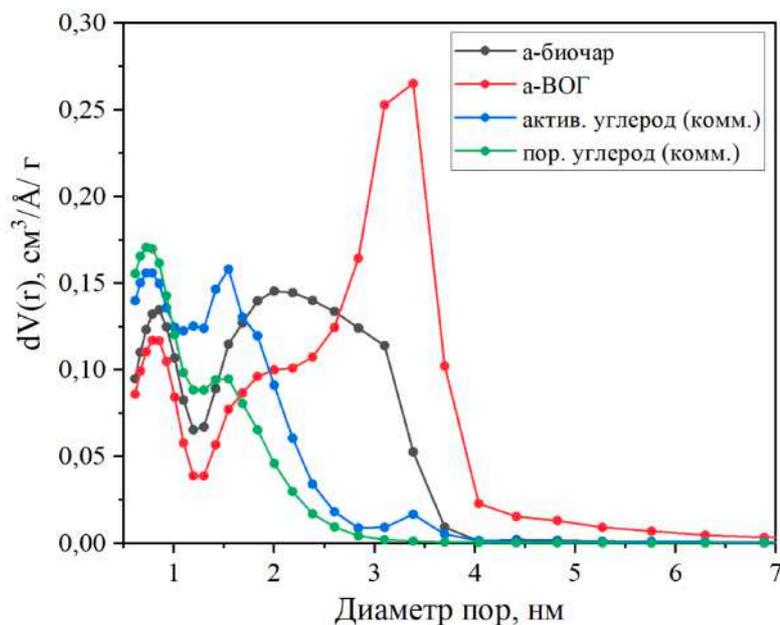


Рисунок 3.1. Распределение пор по размерам для а-биочар, а-ВОГ, активированного и пористого углерода

Пористость материала также подтверждается снимками с просвечивающего электронного микроскопа, которые демонстрируют большой вклад пор диаметром менее 4 нм (рисунок 3.2).

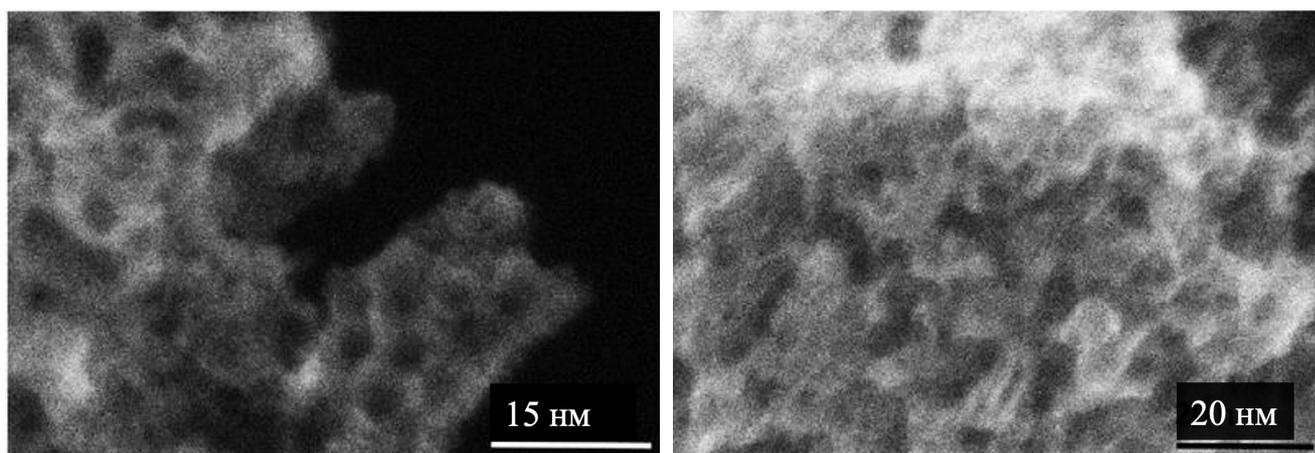


Рисунок 3.2. Снимки а-биочар с высоким разрешением просвечивающей электронной микроскопии, демонстрирующие пористую структуру материала, где поры с диаметром <4 нм вносят большой вклад [114]

Поверхность углеродных материалов была охарактеризована с использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), которая является одним из наиболее распространенных методов изучения данного типа материалов. В образце а-биочар наблюдается незначительная функционализация поверхности кислородсодержащими группами (таблица 3, рисунок 3.3), вклад которых можно оценить также по соотношению C:O = 17,4, полученному из обзорного спектра образца. Также стоит отметить, что материал обладает высокими значениями удельной площади поверхности – 2850 м²/г (таблица 4).

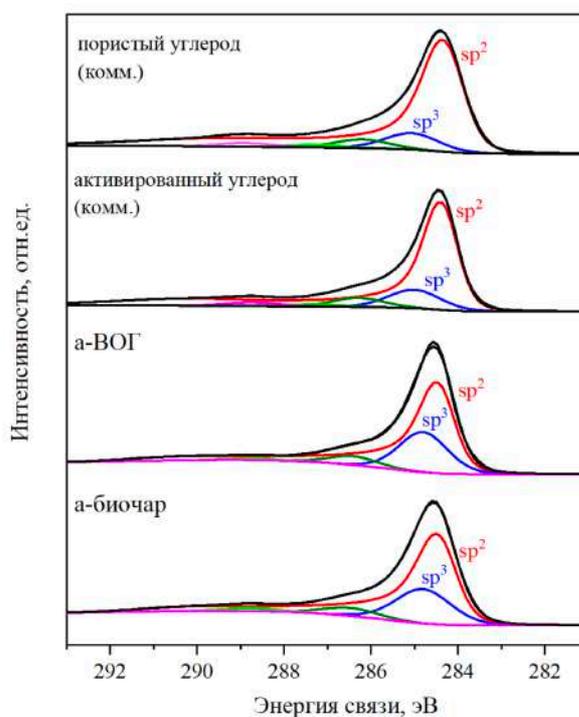


Рисунок 3.3. C1s РФЭС-спектры образцов: а-биочар, а-ВОГ, активированный и пористый углерод

Таблица 3. Содержание различных форм углерода в исследованных образцах, определенных методом РФЭС

Образец	Содержание, ат. %				
	C–C, sp ²	C–C, sp ³	C–O	C=O, O–C–O	O=C–O
	~284,5 эВ	~285 эВ	~286 эВ	~287 эВ	288 эВ
а-биочар	62,3	21,2	5,0		1,8
а-ВОГ	64,6	24,8	5,4		1,1
активированный углерод (Kuraray Co.)	73,6	11,7	5,7	1,4	2,3
пористый углерод (ACS Material)	75,6	9,1	4,8	1,4	2,1

В образцах активированного восстановленного оксида графена (а-ВОГ) также наблюдается минимальная функционализация поверхности кислородсодержащими группами (таблица 3, рисунок 3.3), а соотношение C:O – 25,5. Удельная площадь поверхности образца, полученная по модели БЭТ, составила 2900 м²/г (таблица 4). По модели БДХ было получено распределение пор по размерам, наблюдаются поры диаметром пор от 1 до 4 нм, также наблюдается вклад пор меньше 1 нм (рисунок 3.1.).

По сканирующей электронной микроскопии, приведенной в работе [165], можно оценить размер частиц пористого углерода, который ориентировочно составляет 5–12 мкм. Удельная площадь – 2010 м²/г (таблица 4), что соответствует характеристикам материала от производителя. Для данного образца также были получены РФЭС-спектры для характеристики поверхности и оценки степени восстановленности материала (таблица 3, рисунок 3.3).

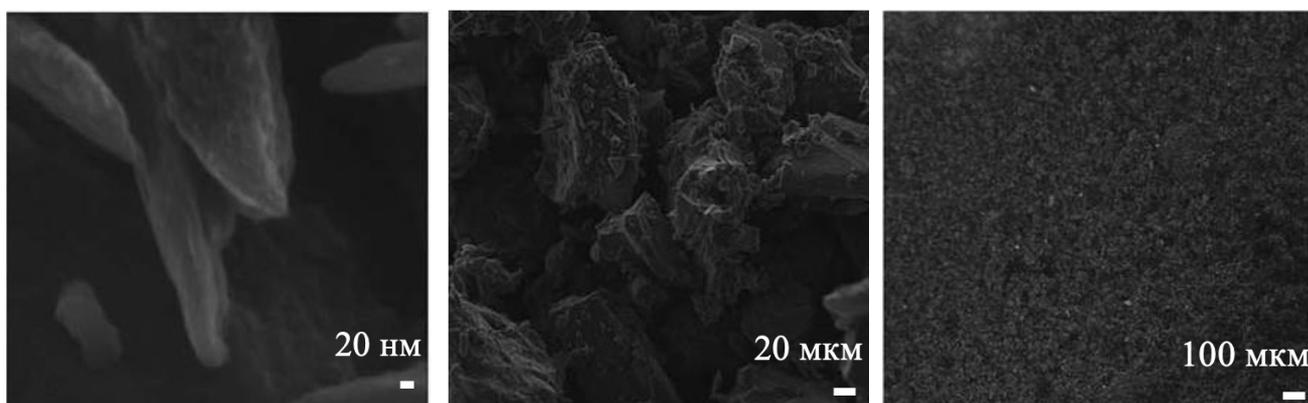


Рисунок 3.4. Сканирующая электронная микроскопия пористого углерода при различном увеличении [165]

Активированный углерод так же, как и пористый углерод, является коммерчески доступным продуктом с удельной площадью поверхности, полученной по модели БЭТ, равной 2310 м²/г (таблица 4). Для активированного углерода были получены РФЭС-спектры для характеристики поверхности и оценки степени восстановленности материала (рисунок 3.3, таблица 3). Были использованы такие методы характеристики материалов как Рамановская

спектроскопия (рисунок 3.5), ИК-спектроскопия (рисунок 3.6) и рентгенофазовый анализ (рисунок 3.7). Следует отметить, что спектры комбинационного рассеяния для данного набора углеродных материалов неинформативны из-за большой дефектности материала и малого размера графеновых доменов, превышающих пороговое значение, при котором это влияет на соотношение интенсивность D- и G-мод, также на форму 2D-полосы [166]. Структура углеродных материалов с высокими значениями удельной площади поверхности полностью разупорядочена, не наблюдается пиков, соответствующих кристаллической решетке графита. Также ИК-спектры не имеют ярко выраженных особенностей, что говорит о малоинформативности данных методов при изучении предлагаемого набора углеродных материалов.

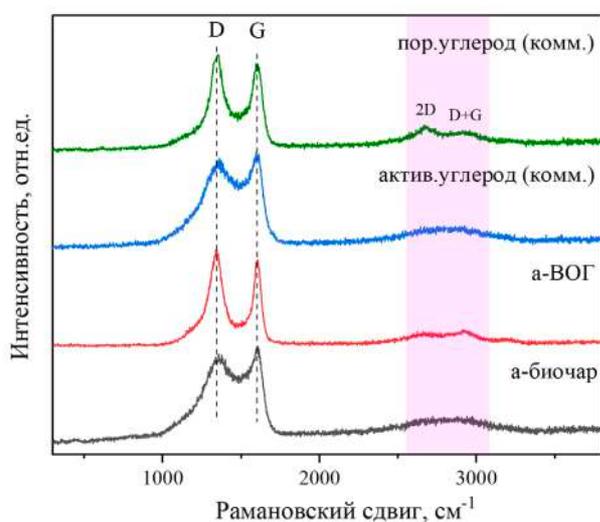


Рисунок 3.5. Рамановские спектры образцов: а-биочар, а-ВОГ, активированного и пористого углерода

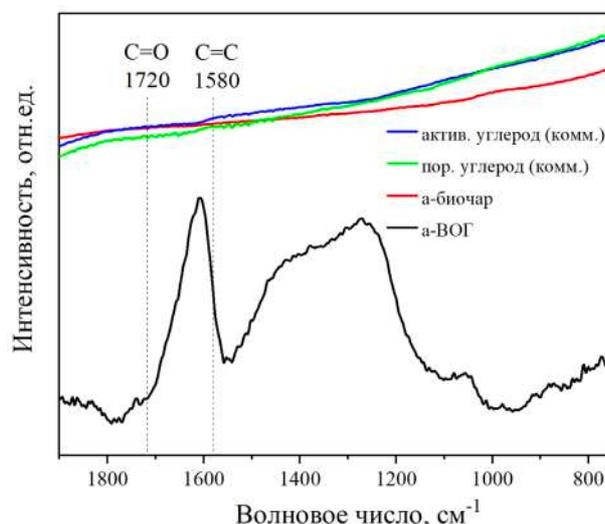


Рисунок 3.6. ИК-спектры образцов: а-биочар, а-ВОГ, активированного и пористого углерода

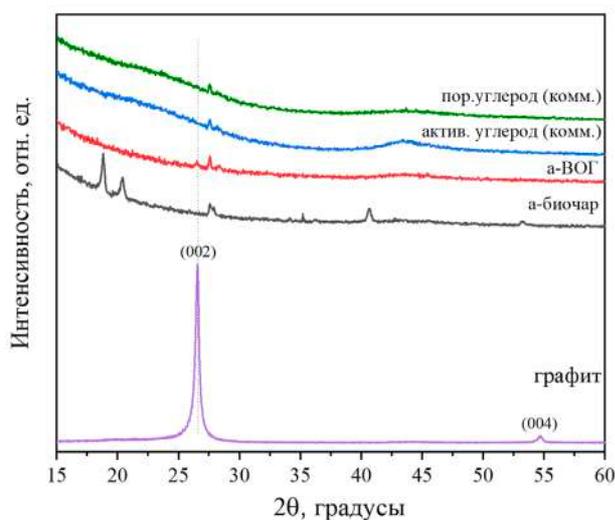


Рисунок 3.7. Рентгенограммы образцов: а-биочар, а-ВОГ, активированного и пористого углерода

Основные полученные данные материалов приведены в таблице 4.

Таблица 4. Значения удельной площади поверхности и соотношения С:О для серии сорбентов, испытываемых для очистки азотнокислых растворов от ТБФ

Образец	С:О	$S_{уд.}$, БЭТ, м ² /г
а-биочар	17,4	2 850
а-ВОГ	25,5	2 900
активированный углерод (Kuraray Co.)	17,4	2 310
пористый углерод (ACS Material)	13,4	2 010

3.1.2. Сорбция ТБФ на углеродных материалах

Для определения сорбционных характеристик и выявления материала с наилучшими показателями сорбции были проведены эксперименты с использованием 0,5М HNO₃. Детектирование ТБФ в растворе проводилось методом МС-ИСП через 24 часа.

Была изучена сорбция при двух различных соотношениях ТБФ к углеродному материалу (рисунок 3.8). При соотношении 0,4 г/г все материалы продемонстрировали высокую сорбцию. Несмотря на то, что это свидетельствует об эффективности всех используемых сорбентов, при данном соотношении сложно выбрать наилучший материал для сорбции органического загрязнителя. При более высоком содержании ТБФ ([ТБФ]/[сорбент] = 2,0) различия между образцами становятся более очевидными: сорбция уменьшается от образца а-биочара к пористому углероду.

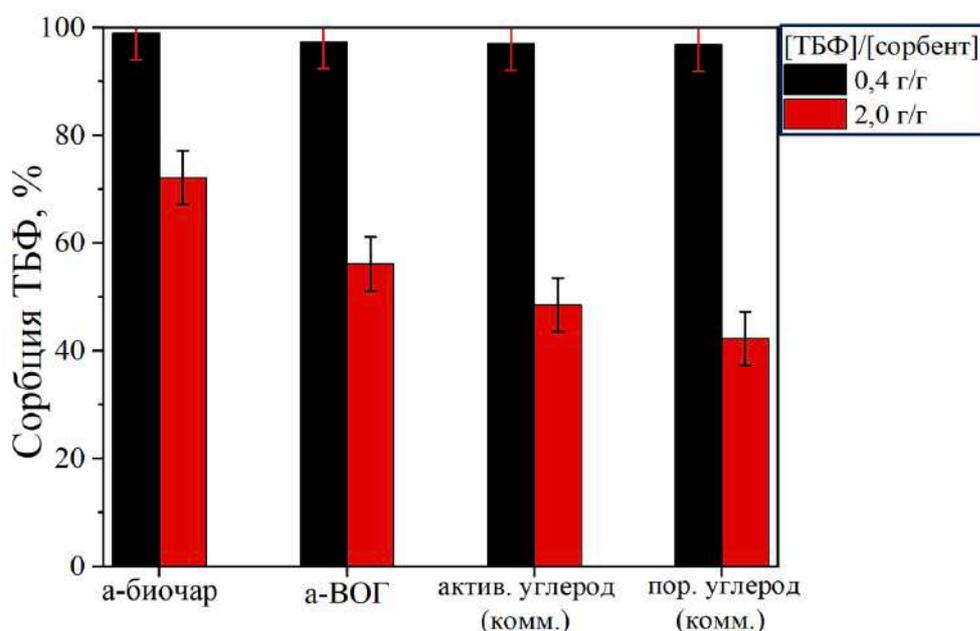


Рисунок 3.8. Сорбция ТБФ на исследуемых углеродных материалах из 0,5М HNO₃ при различных соотношениях ТБФ/углеродный материал ([сорбент]=0,2 г/л)

Для изучения сорбционных свойств углеродных материалов в более широком интервале концентраций были построены изотермы сорбций для всех исследуемых образцов (рисунок 3.9).

Образцы а-ВОГ и а-биочар демонстрируют высокую сорбцию ТБФ, при этом изотермы практически совпадают. Наклоны изотерм для коммерчески доступных образцов – активированного и пористого углерода – несколько различаются.

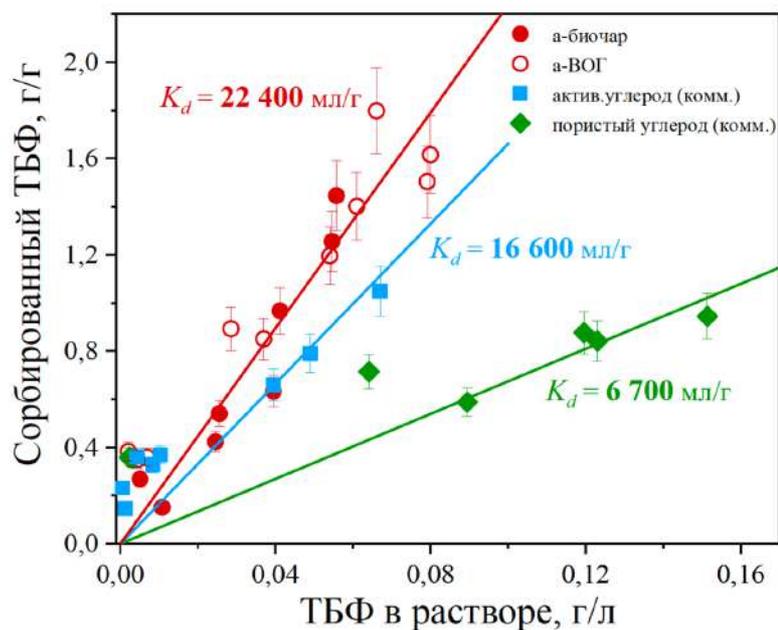


Рисунок 3.9. Изотермы сорбции ТБФ в 0,5М HNO₃ с использованием различных сорбирующих материалов: а-биочар, а-ВОГ, активированный и пористый углерод. Точками отмечены экспериментальные данные, сплошной линией – полученные с использованием уравнения Генри

Поскольку изотермы имеют линейный характер, это свидетельствует о том, что насыщения сорбента ТБФ не наблюдается. Наклон изотерм позволяет определить коэффициент распределения с использованием уравнения Генри: $S = K_d \cdot C$, где S – сорбция, г/г; C – концентрация ТБФ, г/л; K_d – коэффициент распределения, мл/г. Полученные значения K_d очень высоки и превышают доступные на данный момент значения в литературе (таблица 5). Это свидетельствует о высоком потенциале использования углеродных сорбентов с высокоразвитой поверхностью для сорбции ТБФ.

Таблица 5. Экспериментальные и литературные значения коэффициентов распределения ТБФ для различных материалов

Образец	K_d , мл/г	Ссылка
а-биочар	22500 ± 1400	Данная работа
а-ВОГ	22400 ± 1500	Данная работа
активированный углерод Kuraray Co.	16600 ± 1900	Данная работа
пористый углерод ACS Material	6750 ± 680	Данная работа
адсорбционная смола Amberlite XAD-4	1592	[167]
пенополиуретан	1086	[167]
активированный уголь	971	[167]
ионообменная смола Tulsion-A-72 MP	423	[167]

Зависимость коэффициентов распределения для углеродных материалов в 0,5М HNO₃ от значений удельной площади поверхности представлена на рисунке 3.10. Данная зависимость демонстрирует тот факт, что при увеличении значений удельной площади поверхности сорбентов улучшаются сорбционные свойства материалов серии, которая состоит из пористого и активированного угля, а-ВОГ и а-биочара. Данный факт говорит о том, что ключевую роль в вопросах сорбции растворенного ТБФ играет удельная площадь поверхности.

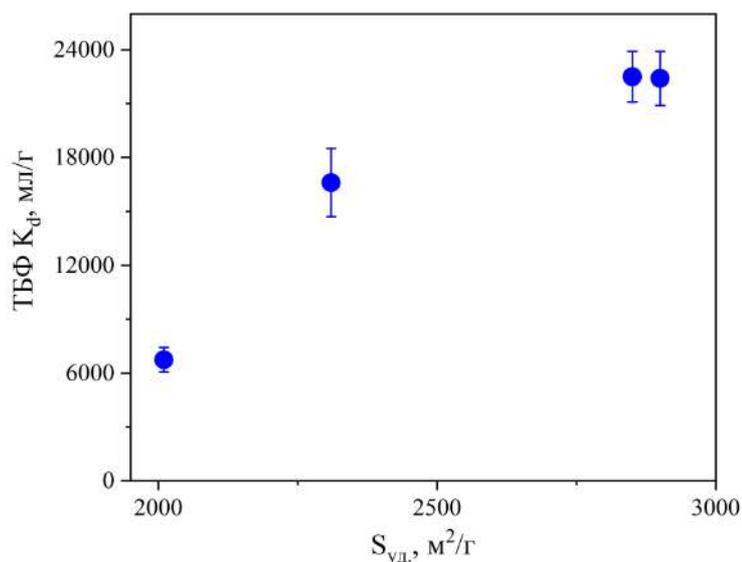


Рисунок 3.10. Зависимость коэффициентов распределения для углеродных материалов в 0,5М HNO₃ от значений удельной площади поверхности

Стоит отметить, что физическая адсорбция органических веществ из водных растворов наиболее сильно проявляется при использовании в качестве адсорбентов углеродных материалов, поскольку энергия ван-дер-ваальсового взаимодействия молекул воды с атомами углерода, образующими поверхность углеродных материалов, намного меньше энергии дисперсионного взаимодействия этих атомов с атомами углеродного скелета органических молекул. Большое различие в энергии взаимодействия молекул компонентов раствора с поверхностью углеродного адсорбента приводит к сильно выраженной избирательной адсорбции органических веществ.

Также были проведены эксперименты в 3М растворе азотной кислоты. Эксперименты по сорбции ТБФ из 3М HNO₃ дали низкие и хаотичные значения сорбции (рисунок 3.11).

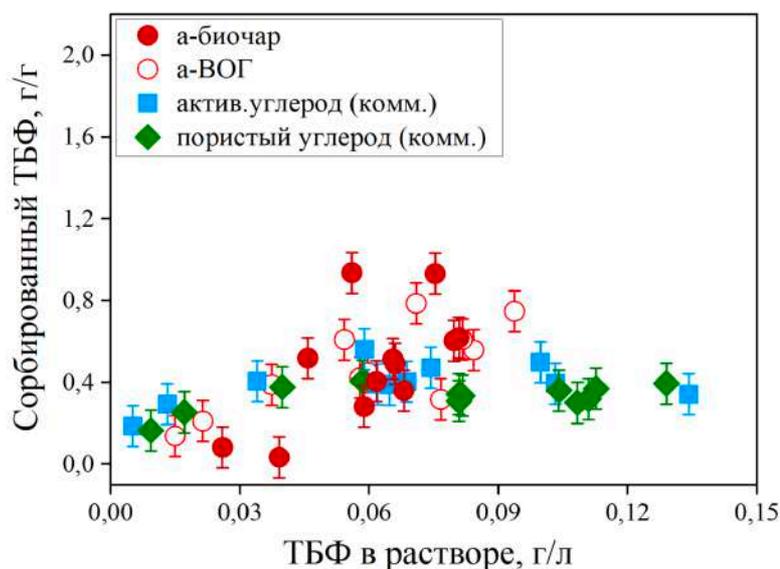


Рисунок 3.11. Сорбция ТБФ из 3М HNO₃ а-биочар, а-ВОГ, активированным и пористым углеродом

Было предположено, что в процессе сорбции происходит существенное окисление поверхности. Для доказательства данного предположения образцы а-биочар и а-ВОГ были исследованы с использованием метода РФЭС (рисунок 3.12). Полученные данные продемонстрировали, что выдержка сорбентов в 3М кислоте сильно увеличивает долю кислородсодержащих групп, в особенности карбоксильных.

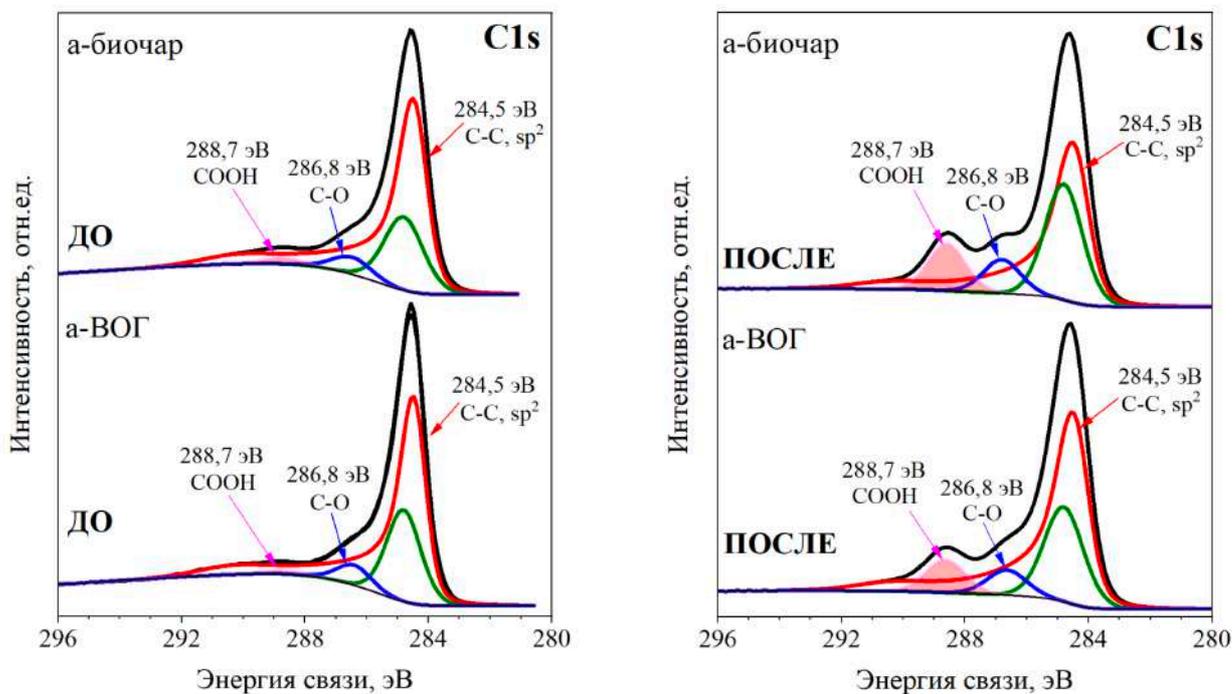


Рисунок 3.12. C1s РФЭС-спектры образцов а-биочар и а-ВОГ до и после взаимодействия с 3М раствором азотной кислоты

Соотношение С:О изменяется при контакте с 3М азотной кислотой – наблюдается существенное окисление поверхности образцов а-ВОГ и а-биочар, а именно, в 6 раз уменьшается соотношение С:О для образца а-биочар и в 16 раз – для сорбента а-ВОГ (таблица 6).

Таблица 6. Данные, полученные при обработке РФЭС-спектров

	а-биочар	а-ВОГ
С:О до контакта с 3М HNO ₃	17,4	25,5
	а-биочар	а-ВОГ
С:О после контакта с 3М HNO ₃	2,7	1,6

Таким образом окисление углеродных материалов, происходящее при контакте с 3М HNO₃, делает невозможным сорбцию ТБФ в данных условиях.

3.1.3. Сорбция Am(III) на углеродных материалах из растворов азотной кислоты

В технологическом цикле после экстракционных процессов в азотнокислом растворе могут содержаться не только растворенные органические вещества, но и следовые содержания радионуклидов, которые не должны быть сорбированы в ходе этого этапа очистки. Для оценки возможности сорбции радионуклидов были проведены эксперименты с одним из наиболее высокосорбируемых радионуклидов – ²⁴¹Am(III). Эксперименты были проведены с использованием материалов, продемонстрировавшие наилучшие сорбционные результаты по отношению ТБФ. Сорбцию изучали в 0,5 и 3М HNO₃ в течение 35 дней как в присутствии ТБФ и так без добавления данного экстрагента (рисунок 3.11, рисунок 3.12). Содержание сорбента составляло 0,2 г/л, содержание ТБФ – 0,1 г/л. Во всех экспериментах сорбция радионуклида при заданных условиях не наблюдалась на обоих материалах.

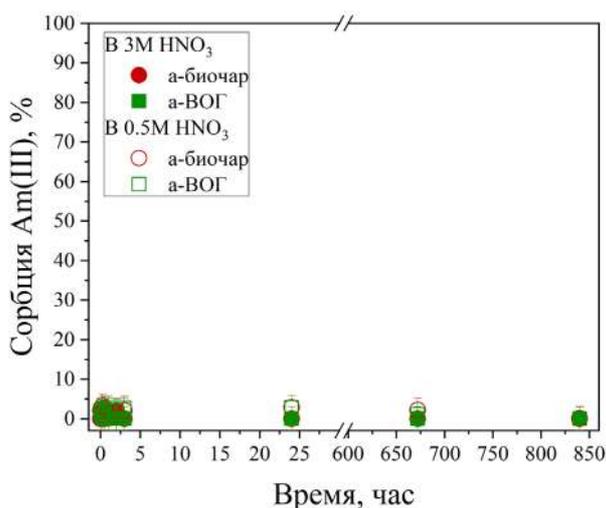


Рисунок 3.13. Кинетика сорбции ²⁴¹Am(III) из 0,5М и 3М растворов HNO₃ при использовании а-ВОГ и а-биочар ([сорбент] = 0,2 г/л; [ТБФ] = 0,1 г/л; [Am(III)] = 3·10⁻¹⁰ М)

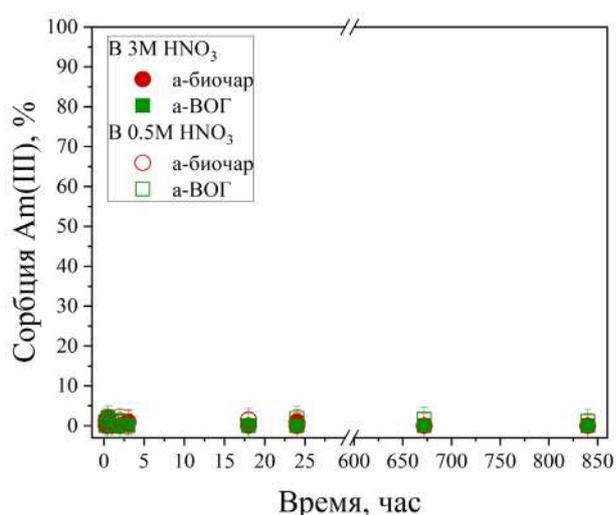


Рисунок 3.14. Кинетика сорбции ²⁴¹Am(III) в присутствии ТБФ из 0,5М и 3М растворов HNO₃ при использовании а-ВОГ и а-биочар ([сорбент] = 0,2 г/л; [ТБФ] = 0,1 г/л; [Am(III)] = 3·10⁻¹⁰ М)

Отсутствие сорбции катиона радионуклида связано с положительным зарядом поверхности углеродных материалов при низких значениях рН и возникающим электростатическим отталкиванием.

3.1.4. Регенерация углеродных сорбентов после сорбции ТБФ

Для определения возможности регенерации углеродного материала после насыщения ТБФ был проведен ТГ-анализ в среде аргона с нагревом до 800°C для образцов наиболее эффективных сорбирующих материалов: а-биочар и а-ВОГ (рисунок 3.15).

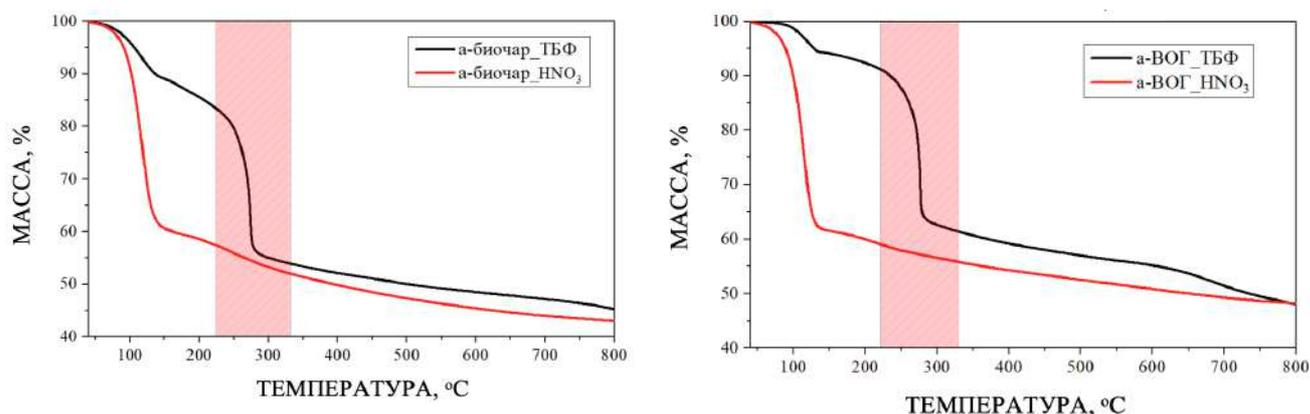


Рисунок 3.15. Данные термогравиметрического анализа для образцов а-ВОГ и а-биочар, насыщенные ТБФ (после процесса сорбции), и после взаимодействия с 0,5М азотной кислоты

На термогравиметрической кривой образца а-биочар, насыщенного ТБФ, отчетливо проявляются 2 стадии: процесс дегидратации (130°C) и процесс разложения сорбированного ТБФ (290°C). На первой стадии наблюдается потеря массы около 10%, что соответствует адсорбированной воде. Вторая стадия завершается при температуре 290°C и сопровождается дополнительной потерей массы в 35%. Дальнейшее нагревание до 800°C приводит к еще дополнительному уменьшению массы, равному около 15%, что говорит о том, что при достаточно большом температурном интервале не наблюдается деструктивных или необратимых реакций горения и разрушения углеродного материала, и существует возможность проведения низкотемпературной обработки в инертной среде для проведения регенерации сорбента для повторного его использования. Термогравиметрические данные для образца а-ВОГ, насыщенного ТБФ, схожи с описанным выше а-биочаром.

Термическая стабильность углеродного материала достаточно высокая, после дегидратации и десорбции ТБФ наблюдается небольшая потеря массы за счет наличия минимального количества кислородсодержащих групп на поверхности исследуемых образцов [168]. Выдвинуто было предположение, основываясь на данных ТГА-анализа, что именно при 300°C будет наблюдаться десорбция ТБФ.

Была проведена характеристика образцов после температурной обработки в течение 1 часа при температуре 300°C, сравнены с данными до сорбции и насыщенными ТБФ образцами

(рисунок 3.16). Также стоит отметить, что данная обработка привела к существенному снижению удельной площади поверхности образца а-ВОГ с 2900 м²/г до 1360 м²/г, что могло повлиять на его сорбцию.

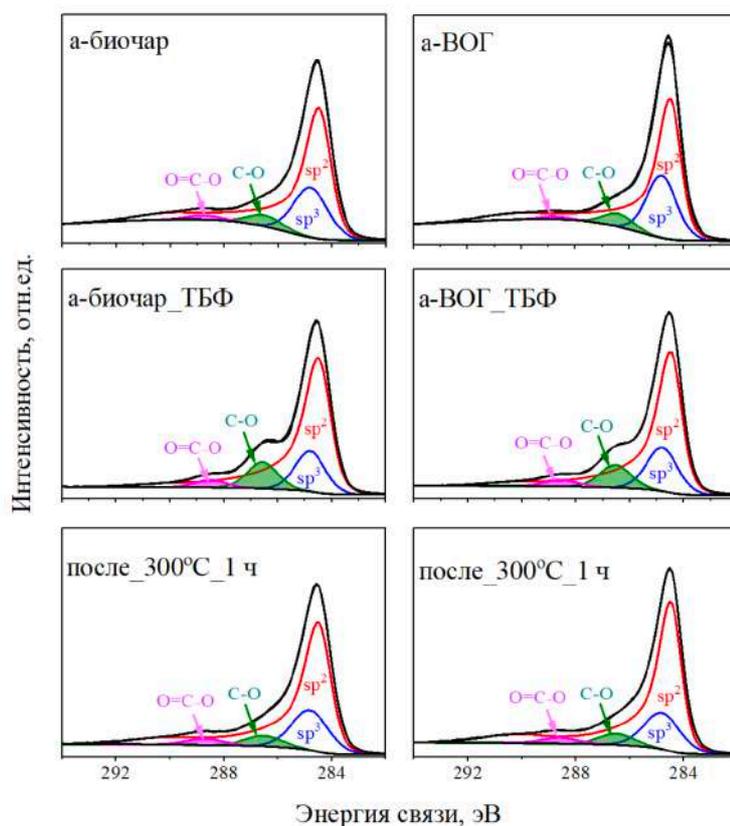


Рисунок 3.16. C1s РФЭС-спектры образцов а-биочар и а-ВОГ в начальный момент, после сорбции и после температурной обработки при 300°C в течение 1 часа

Сравнение спектров C1s РФЭС для образца а-биочар до сорбции, после сорбции и после температурной обработки позволяет предположить, что температурная обработка привела к частичной регенерации углеродного материала: не наблюдается окисления поверхности, которое наблюдается при контакте с разбавленными кислотами. Однако содержание фосфора не уменьшилось (таблица 7), что указывает на нахождение фосфора в образце, вероятно, в форме фосфорной кислоты, образующейся при термическом разложении ТБФ.

Таблица 7. Концентрации элементов на поверхности образцов а-биочар и а-ВОГ, рассчитанные по обзорным РФЭС-спектрам, ат. %

Образец	C	O	N	P
а-биочар	89,0	9,5	–	–
а-биочар_ТБФ	75,7	21,9	0,9	0,9
а-биочар_ТБФ_300 °С_1 ч	77,1	18,0	2,3	1,0
а-ВОГ	95,6	4,3	–	–
а-ВОГ_ТБФ	78,0	19,4	0,5	0,2
а-ВОГ_ТБФ_300 °С_1 ч	83,4	14,1	1,5	0,8

При 300°C разложение ТБФ происходит по следующей схеме, через образование $(C_4H_9O)_2PO(OH)$ – дибутилфосфата (ДБФ), $(C_4H_9O)PO(OH)_2$ – монобутилфосфата (МБФ) и ортофосфорной кислоты:

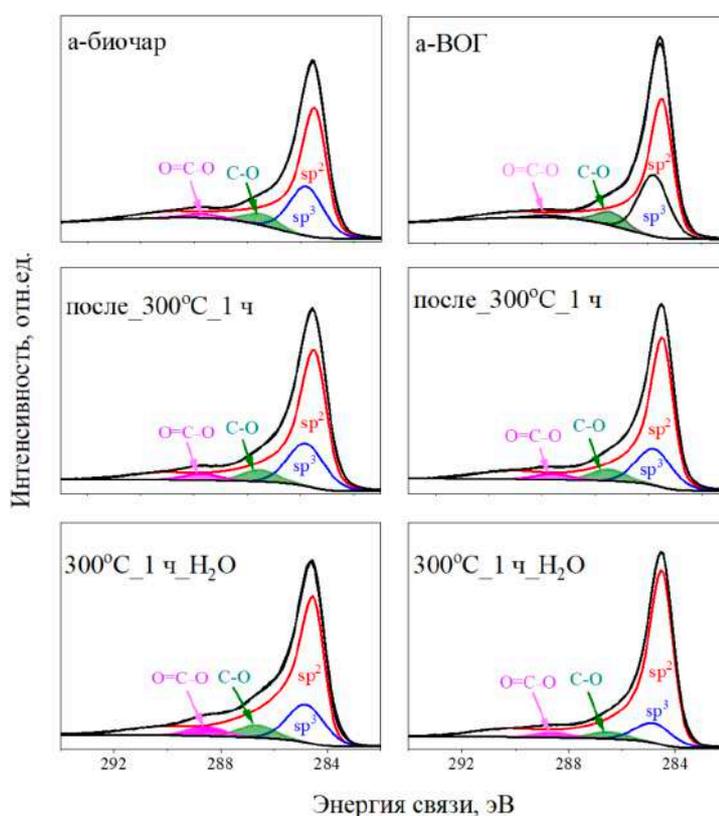
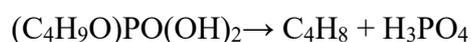


Рисунок 3.17. C1s РФЭС-спектры образцов а-биочар и а-ВОГ в начальный момент, после температурной обработки при 300°C в течение 1 часа и температурной обработки с дополнительной промывкой водой

МБФ и ортофосфорная кислота хорошо растворимы в воде, поэтому был предложен дополнительный этап регенерации: промывка образцов в избыточном количестве воды. После этой процедуры были получены спектры РФЭС для исследуемых образцов (рисунок 3.17,

таблица 8), показывающие, что содержание фосфора снизилось до минимального значения в 0,1% после дополнительной промывки, подтверждая тот факт, что после температурной обработки образец все еще был загрязнен продуктами разложения ТБФ.

Таблица 8. Концентрации элементов на поверхности образца а-биочар, рассчитанные по обзорным РФЭС-спектрам, ат. %

Образец	С	О	N	P
а-биочар	89,0	9,5	–	–
а-биочар _ ТБФ	75,7	21,9	0,9	0,9
а-биочар _ ТБФ _300 °С_1 ч	77,1	18,0	2,3	1,0
а-биочар _ ТБФ _300 °С_1 ч _H ₂ O	85,9	10,6	2,6	0,1

Это снижение содержания фосфора и степень окисленности поверхности углеродного материала, близкая к исходной, могут благоприятно влиять на сорбционные характеристики после проведения стадии десорбции. Для проверки была проведена сорбция ТБФ для образцов а-биочар и а-ВОГ после регенерации (таблица 9). Наблюдалось значительное увеличение сорбции: с 12 до 61% для образца а-биочар и с 23 до 76% для образца а-ВОГ. Полученные результаты свидетельствуют о том, что поверхность углеродного материала была загрязнена продуктами разложения ТБФ, которые образуются при температурной обработке, а дополнительная промывка водой привела к частичной очистке от продуктов реакции.

Таблица 9. Данные сорбции для образцов а-биочар и а-ВОГ после различных вариантов регенерации

Условия	Сорбция, %	
	а-биочар	а-ВОГ
первичная сорбция	99 ± 5	97 ± 5
температурная обработки: 300°C, 1 ч	12 ± 5	23 ± 5
температурная обработки: 300°C, 1 ч, и дополнительная промывка водой	61 ± 5	76 ± 5
промывка керосином	49 ± 5	62 ± 5
промывка керосином, и дополнительная температурная обработка: 300°C, 1 ч	48 ± 5	51 ± 5

Альтернативно была предложена схема десорбции ТБФ с использованием керосина. Данные РФЭС продемонстрировали заметное снижение содержания ТБФ на поверхности углеродных материалов после данной обработки, при этом количество сорбированного фосфора снизилось с 1,3% до 0,2% для а-биочар и с 1,7% до 0,1% для а-ВОГ (таблица 10). Полученные результаты отражают высокую растворимость ТБФ в керосине. После регенерации керосином сорбция ТБФ составила 49% для образца а-биочар и 62% для образца а-ВОГ, что демонстрирует возможность использования этого метода регенерации для десорбции ТБФ и повторного использования углеродных материалов.

Таблица 10. Концентрации элементов на поверхности образцов а-биочар и а-ВОГ, рассчитанные по обзорным РФЭС-спектрам, ат. %

Образец	C	O	N	P
а-биочар	89,0	9,5	–	–
а-биочар_ТБФ	78,6	19,3	0,5	1,3
а-биочар после десорбции керосином	84,6	14,1	0,5	0,2
а-ВОГ	95,6	4,3	–	–
а-ВОГ_ТБФ	81,6	16,6	–	1,7
а-ВОГ после десорбции керосином	89,6	9,7	0,4	0,1

Сорбция после промывки керосином достигает высоких значений, но при этом все же меньше начального. Уменьшение данного значения связано с небольшим окислением поверхности углеродных материалов даже при контакте с 0,5М HNO₃, что было продемонстрировано данными РФЭС (рисунок 3.18, таблица 10)

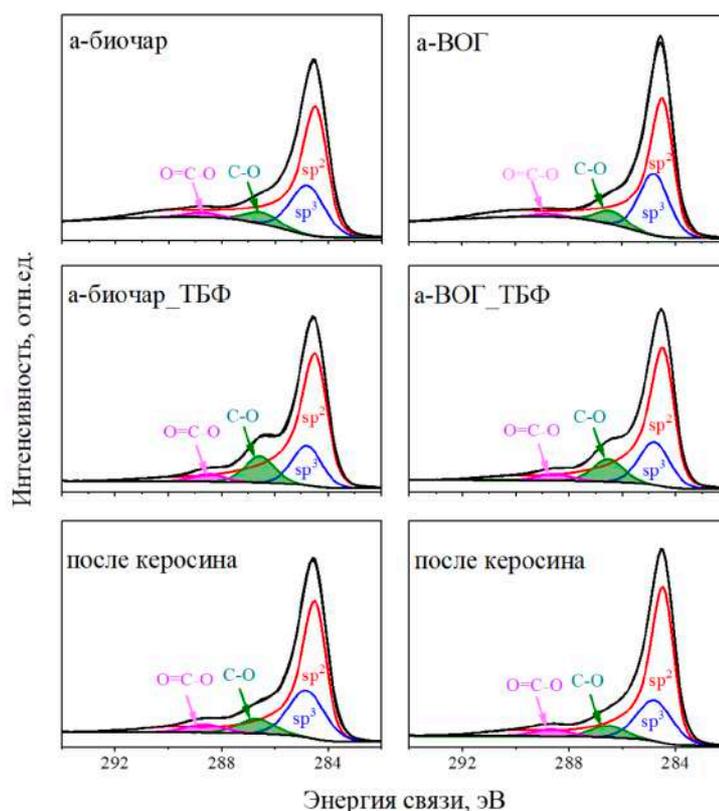


Рисунок 3.18. C1s РФЭС-спектры образцов а-биочар и а-ВОГ в начальный момент, после сорбции и после обработки керосином

Также была предпринята попытка дополнительной температурной обработки после промывки керосином для дальнейшего улучшения сорбционных свойств, но она дала минимальный эффект (таблица 9).

На основании полученных результатов наиболее эффективный метод регенерации включает в себя сочетание температурной обработки и последующей промывки водой для

удаления водорастворимых продуктов разложения ТБФ. Этот процесс эффективно очищает поверхность углеродных сорбентов, позволяя повторно использовать их в процессах сорбции ТБФ и упрощая их утилизацию при необходимости. Благодаря своей простоте метод масштабируем и для промышленного применения. Однако проблема остается в том, что сорбция не полностью возвращается к своему исходному значению после регенерации, вероятно, из-за уменьшения удельной площади поверхности в ходе процесса.

С использованием метода низкотемпературной адсорбции-десорбции азота были получены данные по удельной площади поверхности образцов а-биочар и а-ВОГ до и после взаимодействия с 0,5М азотной кислоты в течение трех недель (таблица 11). Данные, полученные с использованием модели БЭТ, демонстрируют уменьшение удельной площади поверхности а-биочар и а-ВОГ примерно на 30%. Данное изменение может говорить о небольшом окислении поверхности образцов при длительном контакте с разбавленным раствором азотной кислоты, что также является дополнительным плюсом в использовании данных материалов в задачах сорбции растворенных органических веществ.

Таблица 11. Значения удельной площади поверхности, полученные по модели БЭТ, для сорбентов, используемых для очистки азотнокислых растворов от ТБФ

Образец	S _{уд.} до контакта с 0,5М HNO ₃ , м ² /г	S _{уд.} после контакта с 0,5М HNO ₃ , м ² /г
а-биочар	2 850	1895
а-ВОГ	2 900	2090

Промежуточные заключения данного раздела

1. Разработаны методы активации углеродных прекурсоров (ВОГ, биочар) для получения материалов, сорбирующих органические вещества из азотнокислых растворов. Коэффициент распределения ТБФ в 0,5М HNO₃ для синтезированных материалов составили 22500±1400 и 22400±1500 мл/г для а-ВОГ и а-биочар соответственно. Сорбции катионов радионуклидов в этих условиях не наблюдается, что было показано на примере Am(III).
2. Предложена схема регенерации углеродных материалов после сорбции органических веществ.

3.2. Высокопористые материалы для сорбции нефти и нефтепродуктов

В процессе деятельности предприятий ядерного топливного цикла непрерывно образуются жидкие радиоактивные отходы (ЖРО) как органического, так и неорганического происхождения. Органические радиоактивные отходы представляют собой главным образом экстрагенты и их растворители, применяющиеся в цикле переработки отработавшего ядерного топлива. Переработка является важным этапом обращения с радиоактивными отходами, она направлена на сокращение объема образующихся отходов для повышения безопасности и/или

снижения затрат на последующие этапы обращения [169]. Важной проблемой данной области является очистка водных растворов ЖРО от загрязняющих органических веществ. Использование жидкостной экстракции на различных стадиях переработки ядерного топлива, выделения различных радионуклидов приводит к частичному поступлению органических веществ в раствор ЖРО, что сильно затрудняет дальнейшее обращение с ними. В связи с этим данная область так же нуждается в селективных сорбентах, которые бы сорбировали только органических вещества.

Для получения гидрофобных материалов для сорбции органических загрязнителей необходимо синтезировать восстановленную форму оксида графена (ВОГ). Аскорбиновая кислота может действовать как реагент для осуществления восстановления [41,170]. Этот метод является «зеленым» методом восстановления без использования токсичных реагентов. Синтез не требует применения дорогостоящего оборудования, высоких температур и других энергозатратных ресурсов, а также занимает достаточно короткий промежуток времени. Также «зеленым» методом получения восстановленного оксида графена является использование в качестве реагента концентрированного раствора щелочи [44]. На ряду с данными методами, наиболее распространенным методом, приводящим к высокой степени восстановления ОГ, является восстановление с использованием гидразина [31,171].

В данной работе было использовано все три метода получения восстановленной формы оксида графена для оценки степени восстановления при использовании различных реагентов и выбора наиболее подходящего метода, который был бы эффективен в процессах модификации высокопористых матриц – пенополиуретана и меламина.

Данная часть работы посвящена модификации поверхности меламиновых и полиуретановых губок, показывающих высокие значения сорбции как воды, так и органических веществ, для получения материала, который был бы перспективен для очистки водных растворов от органических загрязнений на примере нефти и нефтепродуктов.

В рамках работ были получены и охарактеризованы следующие образцы: меламиновая губка, модифицированная ВОГ, восстановление проводилось с использованием аскорбиновой кислоты – М-ВОГ-ак; меламиновая губка, модифицированная ВОГ, восстановление – гидразин гидратом – М-ВОГ-ГГ; меламиновая губка, модифицированная ВОГ, восстановление – гидроксидом калия – М-ВОГ-КОН; пенополиуретановая губка, модифицированная ВОГ, восстановление – аскорбиновой кислотой – ПП-ВОГ-ак; пенополиуретановая губка, модифицированная ВОГ, восстановление – гидразин гидратом – ПП-ВОГ-ГГ; пенополиуретановая губка, модифицированная ВОГ, восстановление – гидроксидом калия – ПП-ВОГ-КОН.

На рисунке 3.19 показан композит М-ВОГ-ак. Полученный композит визуально равномерно заполнен ВОГ, при этом образец чрезвычайно легкий, что видно по фото.



Рисунок 3.19. Образец композита М-ВОГ-ак, помещенного на перо

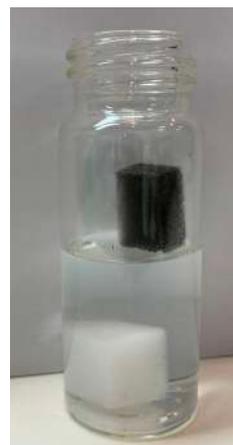


Рисунок 3.20. Меламиновая губка без обработки и образец М-ВОГ-ак при соприкосновении с водой

Были исследованы следующие полученные материалы 8 основных серий. Образцы демонстрируют хорошие гидрофобные свойства после модификации углеродными наноматериалами. К примеру, меламиновая губка без обработки быстро тонет в воде, а образец М-ВОГ-ак остается на поверхности при соприкосновении с поверхностью воды (рисунок 3.20).

Для всех серий образцов проводили сорбционные эксперименты с использованием нефти, дизельного топлива, бензина, воды, полученные данные приведены в таблице 12. Также для сравнения проводились описанные эксперименты и для немодифицированных матриц – пенополиуретана и меламина.

Модификация меламина углеродными наноматериалами приводит к хорошей сорбции дизельного топлива (рисунок 3.21), нефти, бензина и минимальным значения сорбции воды.

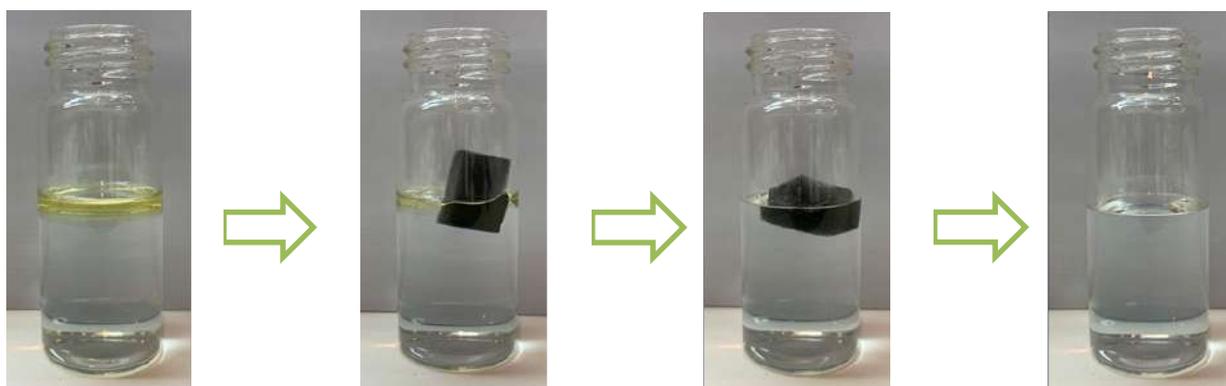


Рисунок 3.21. М-ВОГ-ак в процессе сорбции дизельного топлива с поверхности воды

Модификация меламина углеродными наноматериалами приводит к селективной сорбции нефти по отношению к воде (таблица 12). Сорбция воды значительно понижается после модификации полимерных матриц, в то время как органические жидкости, как и до обработки

очень хорошо сорбируются. При этом лучшие показатели сорбции наблюдаются у образца М-ВОГ-ГГ. Модификация поверхности пенополиуретановых губок графен-содержащими материалами также снижает сорбцию воды несмотря на то, что этот материал плохо сорбировал воду и без обработки (рисунок 3.22, таблица 12). Сорбция нефти модифицированными пенополиуретановыми матрицами на порядок увеличивается по сравнению с необработанной матрицей. Сорбционная емкость образцов ПП-ВОГ-КОН, ПП-ВОГ-ак, ПП-ВОГ-ГГ по дизельному топливу и бензину сравнима или значительно больше сорбционной емкости немодифицированного пенополиуретана.

Таблица 12. Данные, полученные при проведении сорбционных экспериментов

Образец	Сорбционная емкость, Q, г/г				Селективность, $Q_{\text{нефть}}/Q_{\text{вода}}$
	нефть	дизельное топливо	бензин	вода	
меламин без обработки	105	98	80	134	0,8
М-ВОГ-КОН	60	69	55	0,2	300
М-ВОГ-ак	66	87	60	0,3	220
М-ВОГ-ГГ	105	98	80	0,6	175
ПП без обработки	2	47	28	4	0,5
ПП-ВОГ-КОН	40	38	22	0,6	66,7
ПП-ВОГ-ак	49	45	26	0,7	70
ПП-ВОГ-ГГ	51	46	30	2,0	25,5

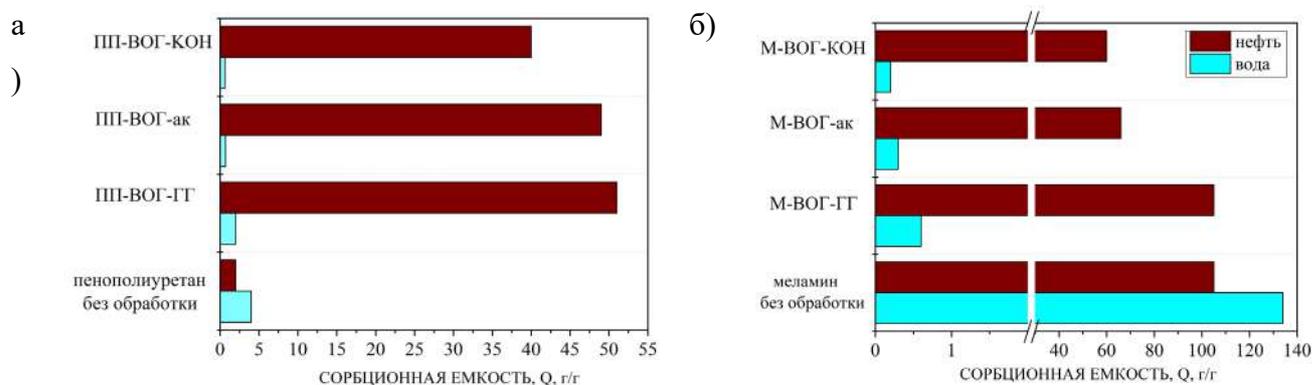


Рисунок 3.22. Сорбция нефти для серий пенополиуретана (а) и меламина (б) в сравнении с сорбцией воды для необработанного образца

Оптические изображения и спектры УФ-видимой спектрофотометрии растворов ВОГ с использованием различных восстановителей – гидроксида калия, аскорбиновой кислоты, гидразин гидрата – представлены на рисунке 3.23 также представлена фотография исходной суспензии оксида графена. Видимое изменение цвета с желто-коричневого на черный – доказательство реализации процесса восстановления оксида графена [170]. Удаление гидрофильных функциональных групп также подтверждается агрегацией листов ВОГ в результате π - π стэкинг-взаимодействия [172]. Скорость агрегации повышается от ВОГ-КОН до ВОГ-ГГ, что наглядно видно по синтезированным коллоидным растворам, нуждающихся в ультразвуковой обработке. Данный факт свидетельствует о более полном удалении кислородсодержащих функциональных групп и большей площади графеновых части в материале. На рисунке 3.23 представлены УФ-видимые спектры коллоидных растворов ОГ и различных вариантов ВОГ. Первоначальный раствор оксида графена имеет две отличительные черты – основной пик поглощения при 227 нм, который характеризуется π - π^* -переходами в связи C=C, и широкий пик поглощения при 303 нм. Последний пик связывают с переходами n - π^* C=O в карбоксильной и карбонильной группах [173]. Также пик может возникать и из-за оптических переходов между состояниями π и π^* в наноразмерных sp^2 -доменах, которые остались в ОГ после процесса окисления [174]. При процессе восстановления пик поглощения, соответствующий 227 нм в ОГ, постепенно смещается в сторону увеличения длины волны – до 268 нм для ВОГ_ГГ.

Пик спектра ВОГ_ГГ схож с пиком перехода π - π^* , лежащим в области 265–268 нм, что является характерным признаком высокой степени восстановления ОГ [175]. В то же время положение главного пика поглощения, при 228 нм и 243 нм для ВОГ_ак и ВОГ_КОН соответственно, означает неполное устранение кислородных функциональных групп в случае использования аскорбиновой кислоты и гидроксида калия как восстановителей.

Несмотря на неполное восстановление ВОГ_КОН является стабильным коллоидным раствором, что может хорошо влиять на процессы модификации поверхности высокопористых пенополиуретановых и меламиновых матриц, а именно, на однородность покрытия графен-содержащим материалом в связи с устойчивостью коллоида для обработки.

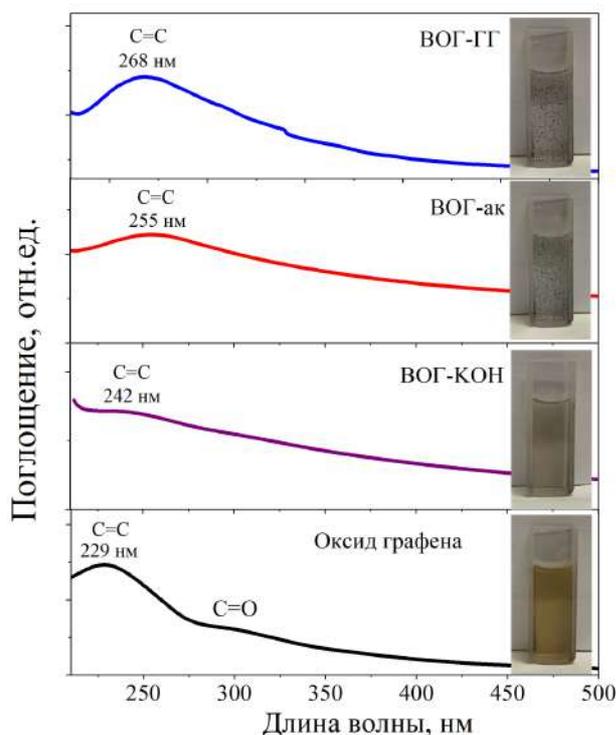


Рисунок 3.23. Спектрофотометрия в УФ- и видимой областях коллоидных растворов оксида графена и его восстановленных форм, на вставках – фотографии коллоидных растворов

Морфологию поверхности модифицированных меламиновых образцов и меламина до обработки (рисунок 3.24 а-б) исследовали с помощью растровой электронной микроскопии. Для исследования была выбрана серия меламиновых полимерную матриц, так как этот материал характеризуется высокой пористостью, отличной эластичностью и высокой адсорбцией как по отношению к маслу, так и по отношению к воде.

Как и ожидалось, образцы после обработки углеродными наноматериалами имели такую же пористую структуру, как и меламиновая губка до обработки, при модифицировании пористая структура не разрушалась, перекрытие пор не наблюдалось. На основе данных микроскопии можно сделать лишь вывод об увеличении шероховатости поверхности (рисунок 3.24 в-г). Как показано на рисунке 3.24, поверхность синтезированных образцов М-ВОГ-ак (рисунок 3.24 в-г) характеризуется наличием на поверхности модифицирующего материала – восстановленного оксида графена, что приводит к увеличению шероховатости материала в сравнении с необработанной высокопористой матрицей (рисунок 3.24 а-б). По снимкам видно, что покрытие на основе углеродных материалов неравномерно осажается на поверхности высокопористых матриц.

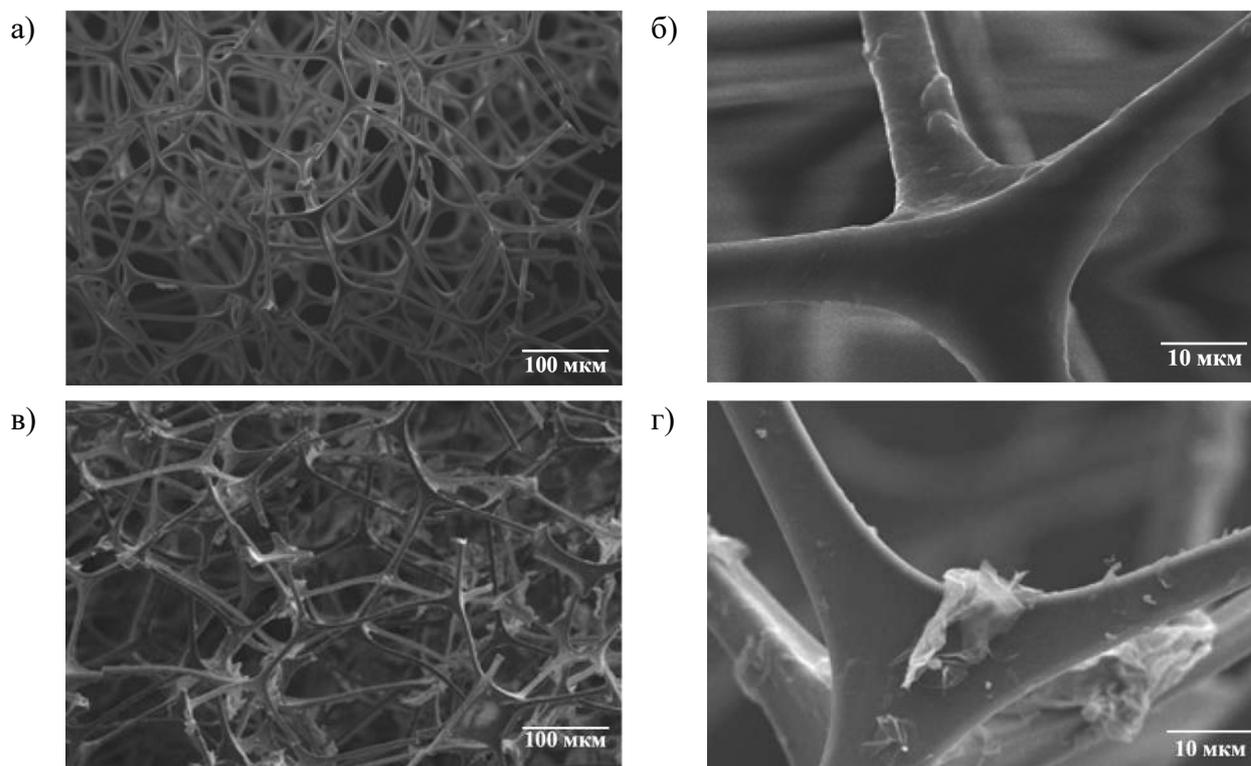
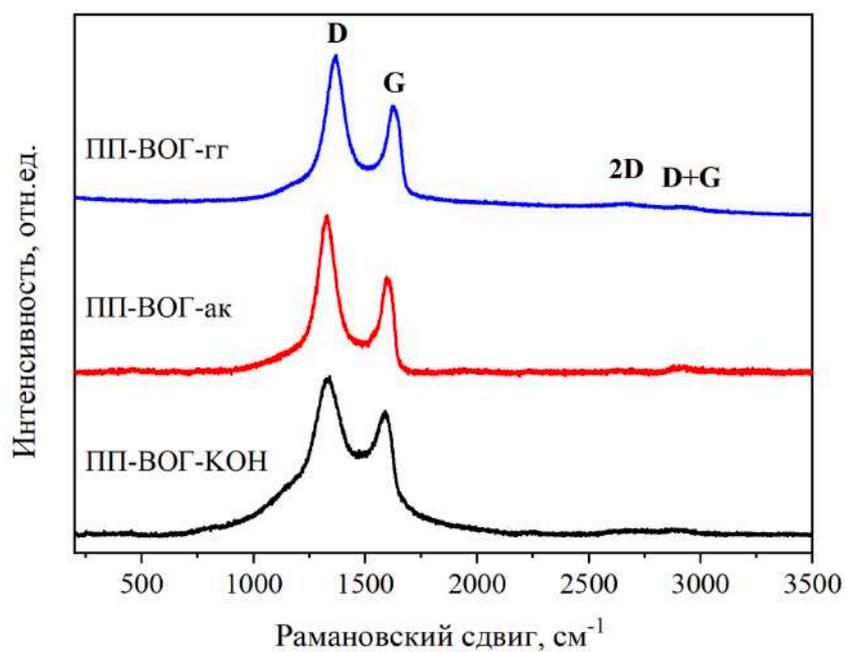


Рисунок 3.24. Снимки со сканирующего электронного микроскопа образцов матрицы меламин без обработки (а,б), М-ВОГ-ак (в,г)

Для характеристики синтезированных образцов использовали несколько методов исследования, в том числе спектроскопию комбинационного рассеяния (КР) света (длина волны лазера – 633 нм) (рисунок 3.25).

а)



б)

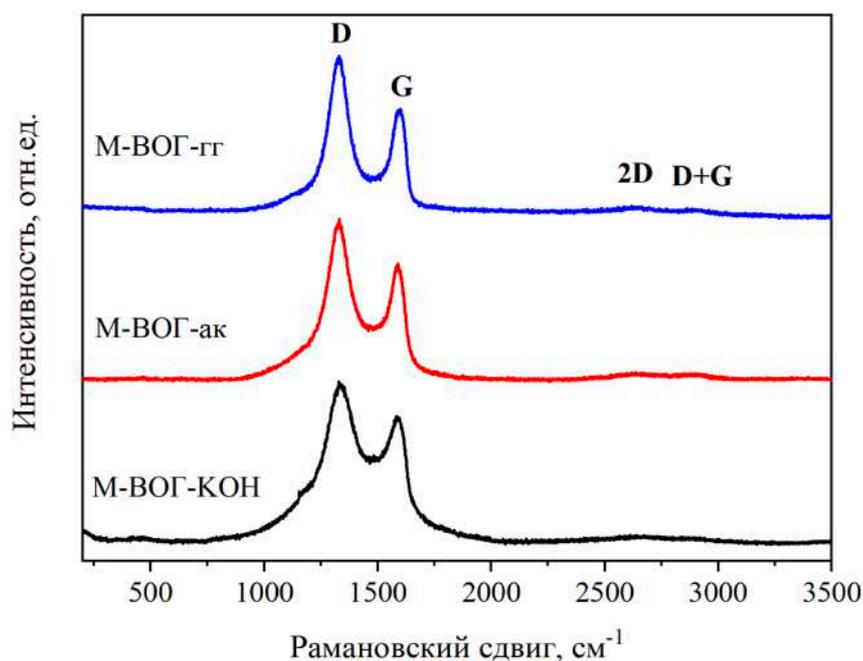


Рисунок 3.25. Рамановский спектры образцов модифицированной пенополиуретановой матрицы (а): ПП-ВОГ-КОН, ПП-ВОГ-ак, ПП-ВОГ-ГГ; меламиновой матрицы (б): М-ВОГ-КОН, М-ВОГ-ак, М-ВОГ-ГГ

Длина волны лазера подбиралась по интенсивности спектрального сигнала. Кроме того, восстановленный оксид графена и сам оксид графена не изменялись после подбора оптимальной мощности лазера при съемке. Если говорить о характеристике углеродных материалов, то следует отметить, что при изучении спектров КР бездефектного графена можем наблюдать только одну моду при $\approx 1570\text{--}1595\text{ см}^{-1}$, G-моду. Мода характеризует колебанием sp^2 -гибридизированных атомов углерода непосредственно в слоях. При исследовании графеновых материалов также можно наблюдать и дополнительную D-моду при $\approx 1310\text{--}1430\text{ см}^{-1}$. Мода возникает из-за присутствия sp^3 -гибридизованных атомов углерода в плоскости графена и на его краях. В рамановских спектрах углеродных наноматериалов наблюдается суперпозиция G- и D-мод – 2D- и D+G-моды при $\approx 2500\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ и $\approx 3000\text{ см}^{-1}$ соответственно. Кислородсодержащие функциональные группы оксида графена удаляются на стадиях восстановления, и плоская углеродная сетка частично восстанавливается, но за счет стадий восстановления могут появиться дополнительные дефекты.

Соотношение интенсивностей пиков D- и G-мод, I_D/I_G , изменяется в следующей последовательности для модифицированных матриц меламина, от 1,48 до 1,17 в следующей последовательности для ряда М-ВОГ-ГГ > М-ВОГ-ак > М-ВОГ-КОН.

Соотношение интенсивностей пиков I_D/I_G изменяется в следующей последовательности для модифицированных пенополиуретановых матриц от 1,45 до 1,22 для ряда ПП-ВОГ-ГГ > ПП-ВОГ-ак > ПП-ВОГ-КОН.

Все полученные данные отражены в таблице 13.

Таблица 13. Данные, полученные при обработке рамановских спектров

Образец	Положение, см ⁻¹				I _D /I _G
	D-мода	G-мода	2D-мода	D+G-мода	
М-ВОГ-КОН	1329	1582	2617	2908	1,17
М-ВОГ-ак	1331	1587	2604	2882	1,34
М-ВОГ-ГГ	1330	1591	2642	2890	1,48
ПП-ВОГ-КОН	1335	1591	2671	2887	1,22
ПП-ВОГ-ак	1330	1595	2649	2894	1,42
ПП-ВОГ-ГГ	1331	1584	2633	2889	1,45

Отношение интенсивностей пиков D и G (I_D/I_G) может служить мерой «беспорядка» в углеродных материалах. Значения I_D/I_G можно использовать для оценки размера sp²-доменов L_D [176] следующим образом:

$$L_D = \frac{(2,4 \times 10^{-10}) \lambda_L^4}{\frac{I_D}{I_G}}$$

где λ_L – длина волны (в нм) возбуждающего лазера.

Размер домена L_D, оцененный по уравнению, изменяются в следующей последовательности от 26 до 32,9 нм для ряда образцов – М-ВОГ-гг, М-ВОГ-ак, М-ВОГ-КОН – соответственно. Для серии образцов на основе пенополиуретана значение этого параметра колеблется от 26,6 до 31,6 нм для ряда – ПП-ВОГ-ГГ, ПП-ВОГ-ак, ПП-ВОГ-КОН – соответственно. Все полученные данные приведены в таблице 14. Размер доменов может влиять на сорбционную емкость материалов по отношению к органическим веществам и воде.

Таблица 14. Данные, полученные при обработке рамановских спектров

Образец	L _D , нм	Образец	L _D , нм
М-ВОГ-КОН	32,9	ПП-ВОГ-КОН	31,6
М-ВОГ-ак	28,8	ПП-ВОГ-ак	27,1
М-ВОГ-ГГ	26,0	ПП-ВОГ-ГГ	26,6

Для анализа химического состава поверхности образцов использовали РФЭС.

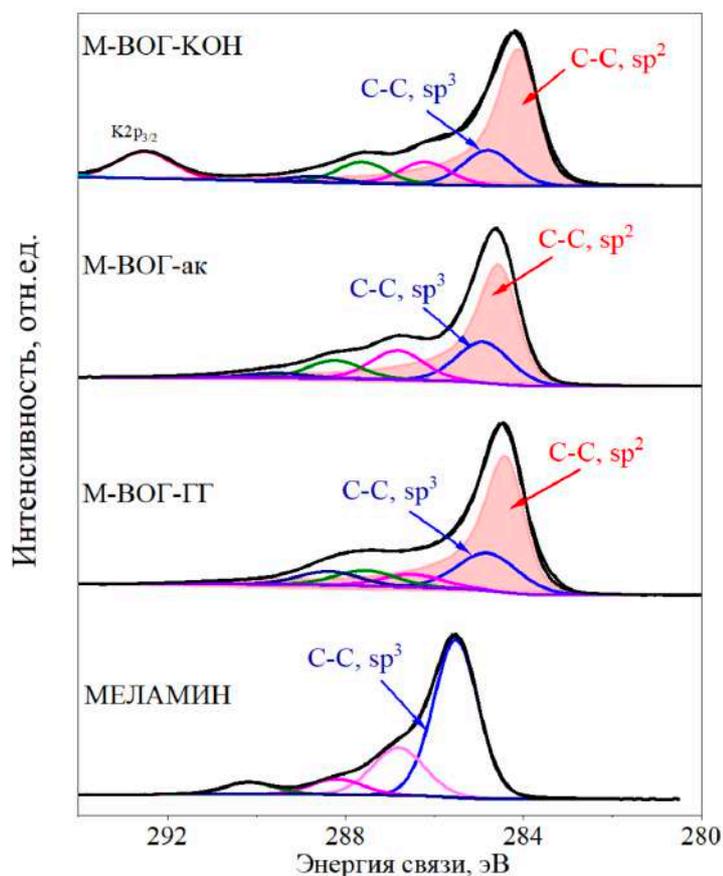


Рисунок 3.26. C1s РФЭС-спектры меламина без обработки, М-ВОГ-ГГ, М-ВОГ-ак, М-ВОГ-КОН

Спектр C1s чистого меламина (рисунок 3.26) состоит из четырех основных компонентов: C–C (sp^3) (284,9–285,5 эВ); C–O (286,7–287,0 эВ); N=C(–N)–N, O=C–O, O=C–N (288,2–288,3 эВ). Также на спектре имеется небольшой вклад, предположительно, от адсорбированных карбонатов, с энергией связи – 289,5–290,2 эВ (таблица 15).

В спектрах всех композитов на основе меламина-ВОГ наблюдается вклад C–C, sp^2 -связи (284,5–284,9 эВ), которая объясняется появлением на поверхности sp^2 -углеродного материала после модификации матрицы коллоидными растворами восстановленного оксида графена. Содержание нового компонента почти одинаково для всей серии образцов и близко к 50 ат.%. Этот компонент, очевидно, ответственен за гидрофобность композитов. Спектры C1s композитов на основе пенополиуретана-ВОГ (рисунок 3.27) также демонстрируют наличие C–C (sp^2), но их содержание ниже, чем в композитах на основе меламина.

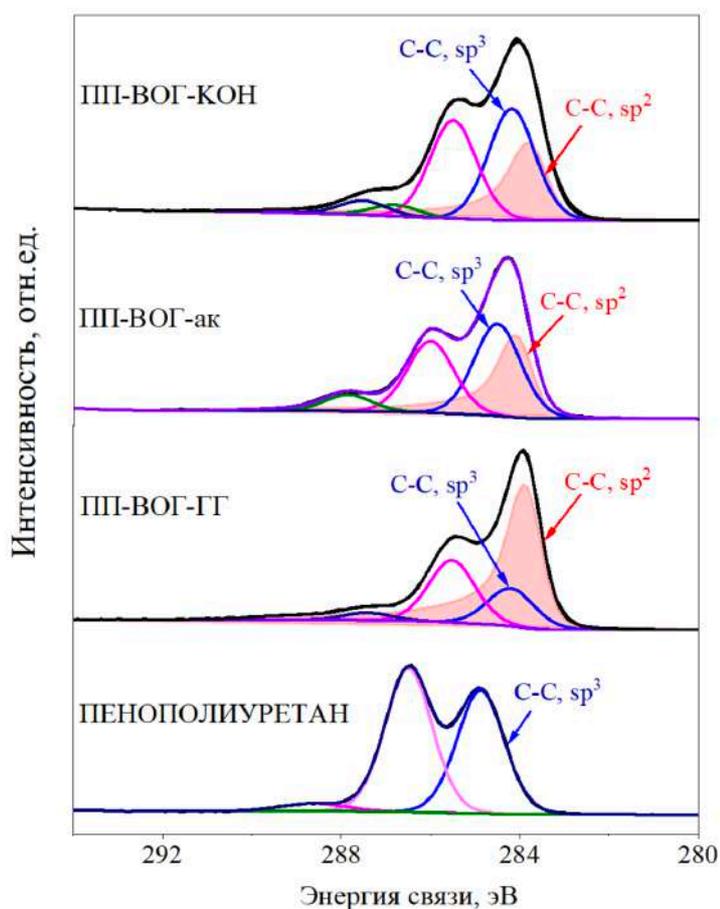


Рисунок 3.27. C1s РФЭС-спектры пенополиуретана без обработки, ПП-ВОГ-ГГ, ПП-ВОГ-ак, ПП-ВОГ-КОН

Таблица 15. Данные, полученные при обработке РФЭС-спектров

Образец	Доля, ат. %				
	C-C, sp ²	C-C, sp ³	N=C(-N)-N, O=C-O, O=C-N	C-O	Карбонаты, CO ₃ ²⁻
меламин	–	46	5,3	16	4,0
М-ВОГ-КОН	50	11	8,3	6,9	0,2
М-ВОГ-ак	46	14	6,3	10	1,6
М-ВОГ-ГГ	46	13	10	4,4	–
Образец	Доля, ат. %				
	C-C, sp ²	C-C, sp ³ , C-N	C-O	O=C-O, O=C-N, карбонаты	
пенополиуретан	–	32,3	37,8	2,7	
ПП-ВОГ-ГГ	48,0	11,7	19,1	2,4	
ПП-ВОГ-ак	23,7	24,3	19,0	4,4	
ПП-ВОГ-КОН	22,2	26,2	23,2	6,2	

Промежуточные заключения данного раздела

- Модификация меламина и пенополиуретана восстановленным оксидом графена привела к высоким значениям сорбции бензина, дизельного топлива, нефти и минимальным значениям сорбции воды.
- Модификация поверхности меламина графен-содержащими материалами привела к значительному снижению сорбции воды, повышению селективности сорбции органических загрязнителей на примере нефти, бензина и дизельного топлива.
- Модификация пенополиуретановых матриц коллоидными растворами восстановленного оксида графена привела к значительному увеличению сорбции используемых органических жидкостей.
- Максимальные значения сорбционной емкости по органическим загрязнителям составляют 80 г/г по бензину, 98 г/г по дизельному топливу, 105 г/г по нефти – для образца композита М-ВОГ-ГГ.

3.3. Окисление углеродных материалов для сорбции катионов радионуклидов

3.3.1. Обоснование выбора метода окисления углеродных материалов

Природные и промышленные сточные воды, даже несмотря на огромное количество различных вариантов сорбирующих материалов, нуждаются на сегодняшний день в еще более эффективных решениях от различного рода загрязнений. Глинистые минералы и бентониты в последние десятилетия являются основным промышленным сорбентом, используемым для захоронения радионуклидных отходов. Эти материалы набухают в воде [177], что обеспечивает доступ к поверхности отдельных двумерных чешуек глины, также они демонстрирует высокую сорбцию ионов, в том числе и ионов актинидов. Оксиды графена называют «органическими глинами» в связи с тем, что также обладают свойством «набухать» в воде, демонстрируют высокие значения сорбционной емкости. Сравнительно недавно данный углеродный материал привлек внимание с точки зрения применения для сорбции радионуклидов, демонстрируя значения, значительно превышающие значения, полученные для бентонитов и активированных углей [178]. Теоретическая удельная поверхность ОГ намного выше, чем у бентонитов, а именно $\sim 2400 \text{ м}^2/\text{г}$ против $\sim 800 \text{ м}^2/\text{г}$ [179], но при этом ниже, чем данная характеристика для некоторых пористых углей, например, $\sim 3000 \text{ м}^2/\text{г}$ для некоторых активированных углей [180] и «активированного графена» [51,181,182].

Однако стоит отметить, что удельная площадь поверхности сыпучего порошка ОГ пренебрежимо мала из-за структуры, не позволяющей азоту проникать в межслоевое пространство. Следовательно, чтобы ОГ служил сорбентом, необходимо диспергировать его в подходящем полярном растворителе. Экспериментально полученные значения по площади

поверхности ОГ, которые были измерены в водных дисперсиях по сорбции различных молекул, значительно меньше теоретического значения в 700–800 м²/г [183,184]. Приготовление дисперсий и удаление ОГ из растворов являются технологическими этапами, усложняющими практическое применение этих материалов. С другой стороны, пористый углерод с большой площадью поверхности гидрофобен и не подходит для удаления радионуклидов из-за отсутствия подходящих участков связывания. Поэтому углеродные материалы с высокой удельной поверхностью нуждаются в химической модификации для удаления катионных радионуклидов и тяжелых металлов из водных растворов.

Например, графен гидрофобен, но его окисленная форма ОГ гидрофильна и проявляет гораздо более высокую сорбционную емкость по отношению к катионам [178,185]. В работе также была установлена прямая зависимость между дефектным состоянием ОГ и количеством сорбированных радионуклидов [186]. Было продемонстрировано, что крайне дефектный оксид графена (д-ОГ) обеспечивает 15-кратное увеличение сорбционной способности U(VI) по сравнению со стандартным ОГ [187]. Попытки получить еще более сильно окисленный д-ОГ не были успешны из-за разрушения листов ОГ на довольно мелкие частицы размером в нанометры, которые чрезвычайно сложно удаляются из растворов фильтрованием или центрифугированием.

В связи с этим была предложена новая концепция создания материалов, очень похожих на ОГ с точки зрения поверхностного окисления, но со стабильной трехмерной структурой и чрезвычайно высокой удельной площадью поверхности. Многие методы поверхностного окисления ранее были протестированы для углеродных нанотрубок [188], активированного угля [189] и природных углеродных материалов [190]. Однако лишь очень немногие из этих материалов были испытаны в процессах сорбции радионуклидов. Кроме того, окисление часто приводит к значительной потере удельной поверхности углеродного материала. Удельная поверхность окисленных углеродных материалов, испытанных в сорбционных экспериментах, иногда довольно мала, например, < 20 м²/г для углей, полученных перманганатным окислением [190].

Высокая сорбционная емкость на примере д-ОГ по отношению к радионуклидам объясняется высоким содержанием дефектов и кислородных функциональных групп, присоединенных к этим дефектам. Моделирование механизма сорбции показало, что за высокую сорбцию U(VI) ответственны карбоксильные группы [191]. Преимущественное взаимодействие катионов металлов с карбоксильными группами также согласуется с независимыми исследованиями [192,193]

Было предположено, что углеродные материалы, оптимизированные для сорбции радионуклидов, должны хорошо окисляться и иметь высокие значения площади поверхности. Образец, протестированный в экспериментах по сорбции U(VI) в работе [191], имел небольшую

степень окисления ($C:O=3,3$) и удельную поверхность около $\sim 800 \text{ м}^2/\text{г}$. Сорбционная емкость по $U(VI)$, полученная для этого материала, была высокой, но не превосходила значения, описанные для д-ОГ [187]. В связи с этим, представляется чрезвычайно важным установление закономерностей в степени и типе функционализации кислородом для повышения сорбционной емкости пористых углеродных материалов.

3.3.2. Характеризация образцов окисленных углеродных материалов

Были синтезирована серия активированных оксидов графена (а-ОГ) с различной степенью окисления (рисунок 3.28). В рамках получения материала исследован предел устойчивости для а-ОГ к коллапсу пор, который может быть вызван окислением и уменьшением площади поверхности.

Образцы были получены с использованием одной партии а-ОГ с удельной площадью поверхности $2677 \text{ м}^2/\text{г}$ и $C:O=19,6$. Прекурсор показывает распределение пор по размерам с основным вкладом микро- и мезопор (рисунок 3.28). Наблюдается вклад пор диаметром менее 4 нм. Пористость материала также была подтверждена сканирующей электронной микроскопией (рисунок 3.29). Для получения серии окисленных образцов порошок а-ОГ подвергался окислительной обработке персульфатом аммония в течение различного периода времени, а именно, от 6 часов до 14 суток.

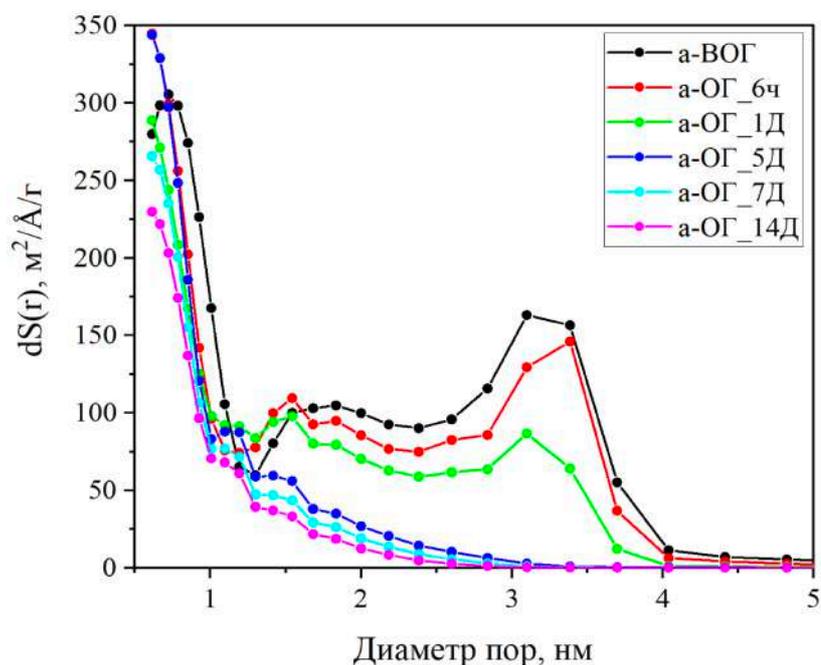


Рисунок 3.28. Распределение пор по размерам образцов а-ОГ, полученных при различном времени окисления, от 6 ч и до 14 суток

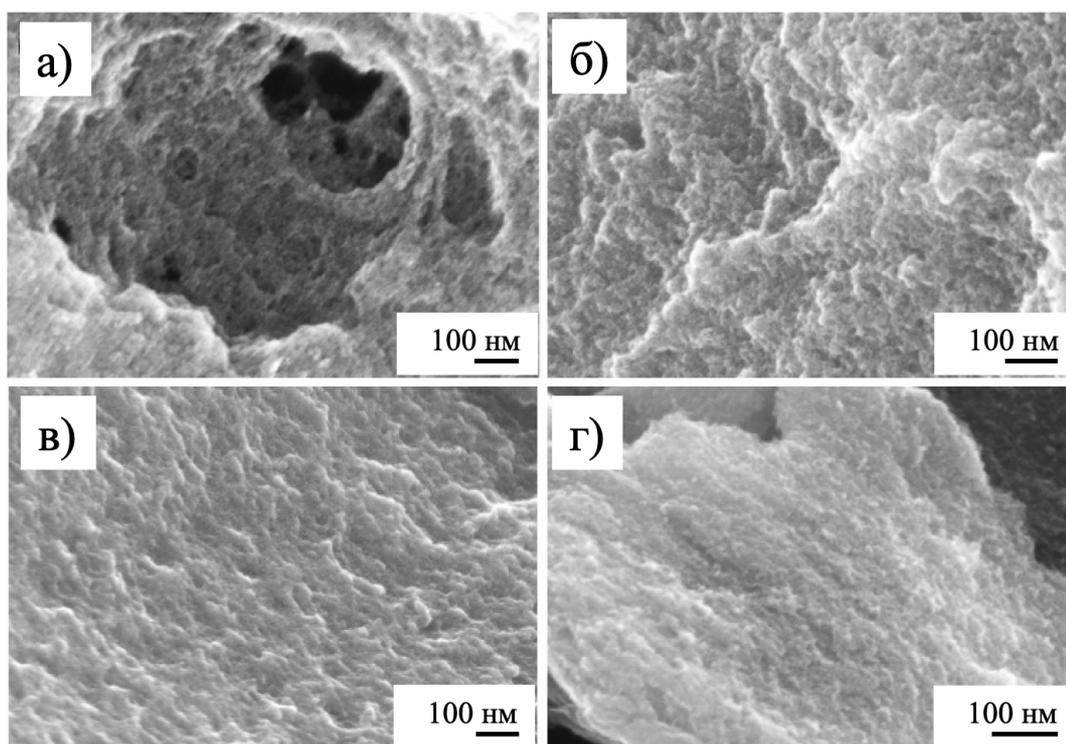


Рисунок 3.29. Снимки со сканирующего электронного микроскопа а-ОГ до и после окисления: а) прекурсора а-ОГ; б) образцов а-ОГ, окисленных в течение 2 суток (б), 7 суток (в), 14 суток (г)

Степень окисления контролировали с помощью РФЭС. Снижение соотношения С:О с 19,6 для прекурсора и до 2,3 наблюдалось для образца, окисленного в течение 14 суток. Таким образом, при длительном окислении был получен материал со степенью окисления, близкой к стандартному оксиду графита – С:О~2,4-2,6 [194,195] (таблица 16).

Таблица 16. Основные свойства образцов а-ОГ, окисленных персульфатом аммония в течение различного количества времени

Образец	Время окисления	$S_{уд.}$, БЭГ, m^2/g	Объем пор, cm^3/g	С:О	Формула	Сорбционная емкость при pH 5,1, $\mu mol/g$
а-ОГ	–	2677	2,27	19,6	$CO_{0,05}$	640 ± 80
а-ОГ_6ч	6 ч	2348	1,88	5,3	$CO_{0,19}$	1210 ± 60
а-ОГ_1Д	1 день	1819	1,28	3,8	$CO_{0,26}$	2930 ± 250
а-ОГ_3Д	3 дня	1602	0,9	–	–	3300 ± 100
а-ОГ_5Д	5 дней	1069	0,51	2,7	$CO_{0,38}$	3560 ± 70
а-ОГ_7Д	7 дней	838	0,39	2,4	$CO_{0,42}$	4000 ± 100
а-ОГ_14Д	14 дней	693	0,31	2,3	$CO_{0,44}$	5400 ± 300

Сильное окисление а-ОГ уменьшает удельную поверхность из-за частичного разрушения пористой структуры. Прекурсор демонстрирует распределение пор по размерам, которое включает значительную долю пор размером ~3–4 нм (рисунок 3.28). В сильно окисленных

образцах (обработка 5–14 суток) сохраняются лишь самые мелкие поры (<1 нм), тогда как более крупные поры исчезают. Уменьшение удельной площади поверхности с 2677 м²/г в прекурсоре и до ~700–800 м²/г в наиболее сильно окисленных образцах а-ОГ можно частично объяснить добавлением более тяжелого кислорода (снижение удельной площади поверхности до ~20%). Добавление функциональных групп к внутренним стенкам пор также может уменьшить размер пор, следовательно, и удельную поверхность. Уменьшение размера пор за счет функционализации углеродной поры кислородсодержащими группами разумно оценить как минимум на уровне ~0,35 нм, подобно разнице межслоевых расстояний в графене и оксиде графена (0,34 и ~0,7 нм соответственно). Однако схлопывание более крупных пор (3–4 нм) является основной причиной уменьшения удельной поверхности сильно окисленных образцов, судя по изменению распределения пор по размерам. О частичном схлопывании пор также свидетельствует уменьшение общего объема пор, оцененное по изотермам сорбции N₂.

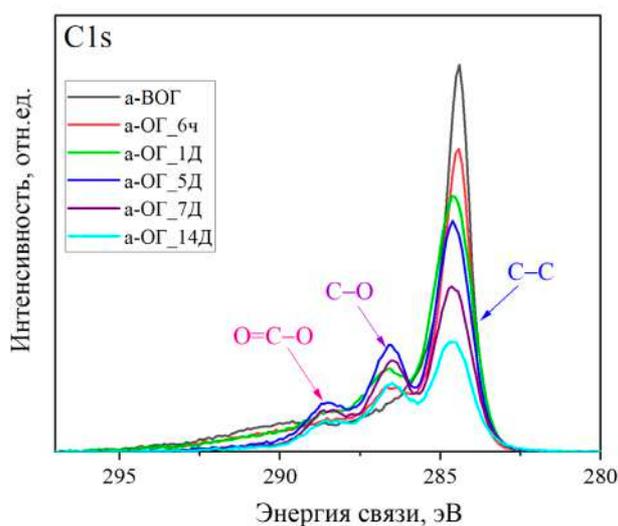


Рисунок 3.30. C1s-спектры образцов углеродных материалов с постепенно увеличивающимся временем окисления

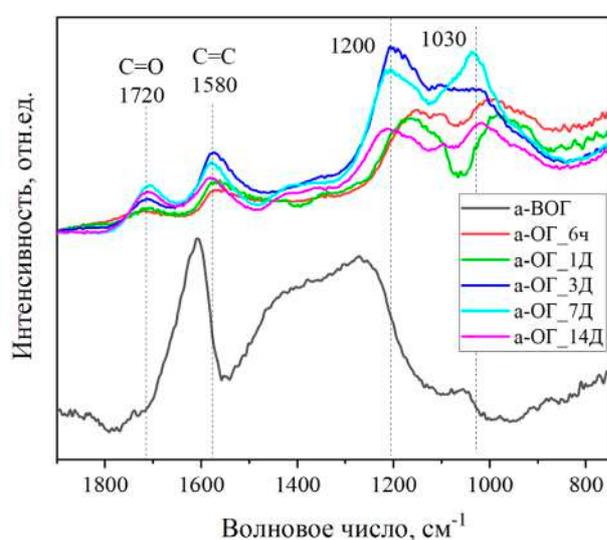


Рисунок 3.31. ИК-спектры образцов углеродных материалов с постепенно увеличивающимся временем окисления

Сочетание высокой степени окисленности, микропористой структуры и относительно большой площади поверхности являются уникальными свойствами материалов а-ОГ.

Спектры РФЭС, снятые с поверхности окисленных образцов а-ОГ, демонстрируют большой вклад таких связей как С–О (286,5 эВ) и СООН (288,4 эВ) в спектрах C1s (таблица 17). Вклад кислородсодержащих функциональных групп увеличивается для образцов, окисленных в течение более длительного времени (рисунок 3.30). Увеличение пика от колебаний карбонильного кислорода (1720 см⁻¹) наблюдается также и на ИК-спектрах (рисунок 3.31). Таким образом, в образцах, подвергнутых более длительному окислению, увеличивается не только общая степень окисленности, но и процент атомов углерода, связанных двойной связью с кислородом, а именно, вклад карбоксильных и карбонильных групп (таблица 17).

В целом а-ОГ можно рассматривать как аналог дефектного ОГ с аналогичным типом окисления, но с трехмерной пористой структурой. При этом ОГ необходимо диспергировать в подходящем растворителе (например, в воде), чтобы открыть поверхность для сорбции различных ионов, в то время как недиспергированный а-ОГ имеет большую площадь поверхности благодаря своей трехмерной структуре.

Таблица 17. Оценка вклада различных связей, полученная на основе данных РФЭС

Образец	C–C, %	C–O, C–OH, %	COOH, C=O, %
а-ОГ	76	21	3
а-ОГ_6ч	71	23	6
а-ОГ_1Д	63	28	9
а-ОГ_5Д	56	29	15
а-ОГ_7Д	53	31	16
а-ОГ_14Д	52	30	18
ОГ (метод Хаммерса) [196]	38	54	8
д-ОГ 1:1 [197]	56	26	18

Была также использована Рамановская спектроскопия для характеристики серии окисленных образцов в сравнении с прекурсором (рисунок 3.32). Здесь также следует отметить, что спектры комбинационного рассеяния для данных окисленных углеродных материалов неинформативны из-за большой дефектности материала и малого размера графеновых доменов.

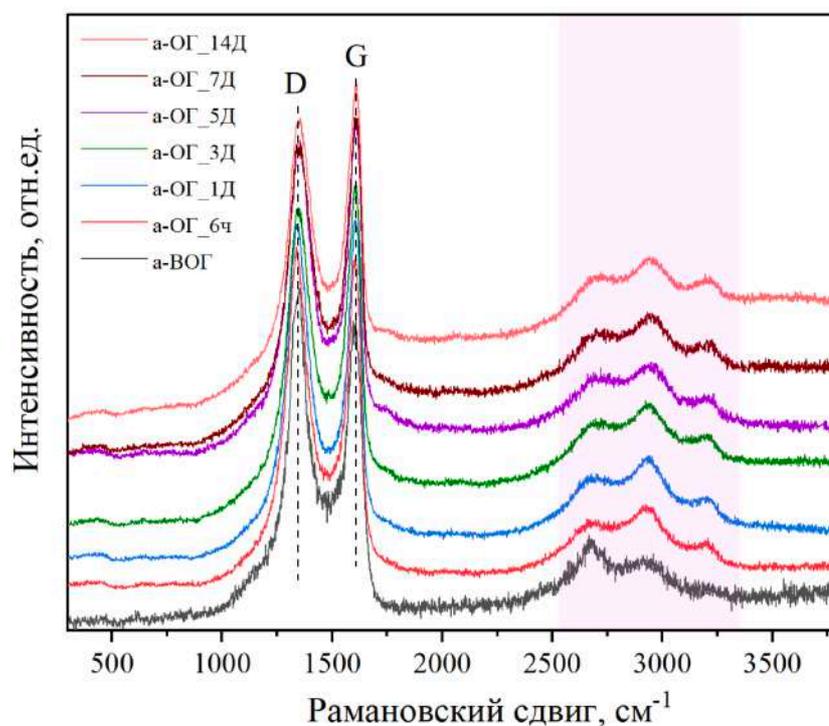


Рисунок 3.32. Рамановские спектры образцов углеродных материалов с постепенно увеличивающимся временем окисления

3.3.3. Сорбция U(VI) на окисленных образцах

Были получены изотермы сорбции U(VI) при фиксированном значении pH $5,1 \pm 0,1$ (рисунок 3.33). Сорбция U(VI) на неокисленном прекурсоре относительно невелика. Окислительная обработка постепенно увеличивает как количество кислородсодержащих функциональных групп на поверхности а-ОГ, так и сорбцию U(VI). Тенденция, наблюдаемая на рисунке 3.33, очень четкая: более длительная окислительная обработка приводит к более высокой сорбции урана. С использованием изотерм сорбции определяли максимальные сорбционные емкости исследуемых сорбентов. Для этого изотермы аппроксимировали уравнением Ленгмюра [109]:

$$C_{\text{сорб}} = \frac{Q_{\text{макс}} K_L C_{\text{p-p}}}{1 + K_L C_{\text{p-p}}},$$

где $C_{\text{сорб}}$ – равновесная концентрация радионуклидов, сорбированных на материале; $Q_{\text{макс}}$ – максимальная сорбционная емкость; K_L – константа Ленгмюра, которая характеризует энергию взаимодействия адсорбата и адсорбента; $C_{\text{p-p}}$ – равновесная концентрация радионуклидов в водном растворе.

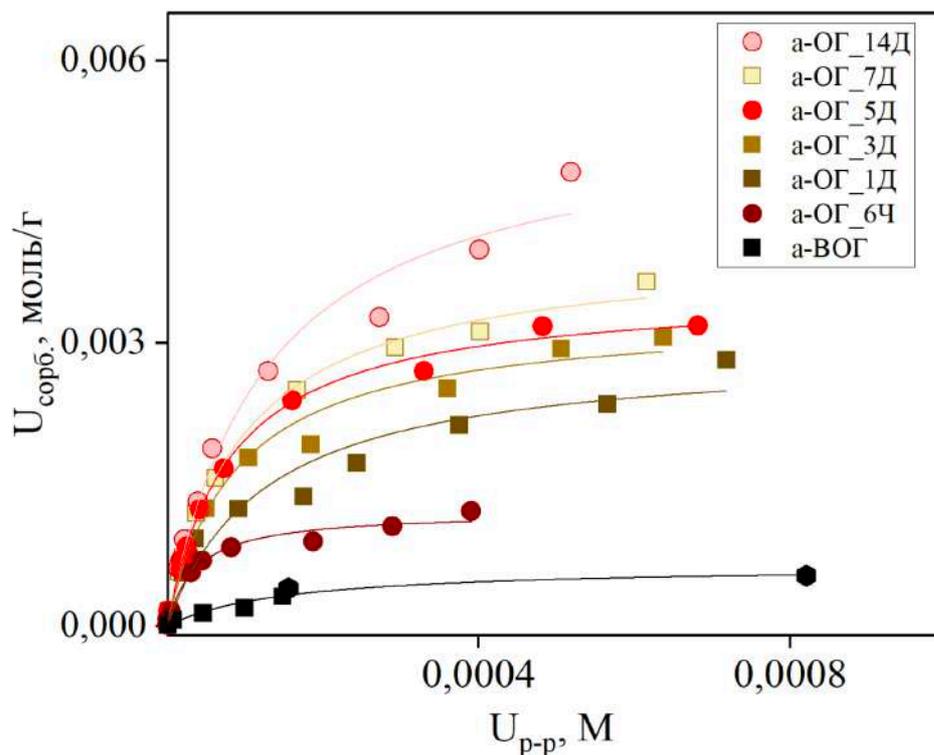


Рисунок 3.33. Изотермы сорбции U(VI) на образцах а-ОГ. Линией показано моделирование изотерм уравнением Ленгмюра

Данные по максимальной сорбционной емкости U(VI) приведены в таблице 16. Сорбционная емкость а-ОГ удваивается уже после относительно короткой окислительной обработки в 6 часов (с 644 до 1210 мкмоль/г). Чем дольше происходит окислительная обработка, тем выше степень окисления, меньше соотношение С:О, и тем сильнее увеличивается значение

сорбционной емкости. Чрезвычайно высокая сорбционная емкость 5400 мкмоль/г была получена для материала а-ОГ, который подвергался самой длительной окислительной обработке и имел наивысшую степень окисления, С:О=2,35. Необходимо отметить, что наибольшие значения сорбции наблюдаются у образцов с максимальной степенью окисленности, даже несмотря на небольшие значения удельной площади поверхности и общего объема пор.

Значение сорбционной емкости по U(VI) для а-ОГ_14Д достигает рекордных значений для углеродных материалов (таблица 18). В таблице 18 приведены найденные литературные данные по сорбции U(VI) графен-содержащими материалами и другими типами углеродных материалов. Интересно отметить большой разброс значений сорбции, указанных для исходного оксида графена. К примеру, в работах [96,112] была продемонстрирована сорбция, примерно в 10 раз меньше, чем в некоторых других трудах [99]. Разница частично может быть связана с различной дефектностью исследованных оксидов графена, как это было продемонстрировано в работах, к примеру, связанных с дефектным оксидом графена, д-ОГ [113]. В данном случае увеличение сорбции примерно в 20 раз, до 2250 мкмоль/г, было связано с намеренным повышением дефектности материала [113]. Материал а-ОГ_14Д продемонстрировал в два раза выше значения сорбции в сравнении с д-ОГ и самую высокую сорбцию по сравнению со всеми другими углеродными материалами, о которых известно на данный момент.

Таблица 18. Сравнение экспериментальных и литературных данных

Образец	pH	Сорбционная емкость, мкмоль/г	Ссылка
ГРАФЕН-СОДЕРЖАЩИЕ МАТЕРИАЛЫ			
различные оксиды графена	5	116	[96,112]
оксид графена	4	1256	[99]
войлок на основе оксида графена и активированного угля	5,5	1252	[198]
ОГ@хитозан	6	2117	[199]
дефектный оксид графена (д-ОГ)	5,1	2250±50	[200]
а-ОГ_14Д (С:О=2,3)	5,1	5430 ± 300	Данная работа
оа-биочар_2 (С:О=2,1)	5,1	7040 ± 520	
ДРУГИЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ			
биоуголь	5,5	114	[201]
активированный углерод	3	119	[202]
углеродные нанотрубки	5	166	[203]
модифицированные углеродные нанотрубки	5	193	[204]
модифицированный мезопористый углерод	4	1050	[205]
сшитый хитозан	4	2029	[206]
отработанная кофейная гуща	3	2770	[207]

Полученные данные позволяют оценить общие закономерности сорбции U(VI) в зависимости от удельной поверхности, распределения пор по размерам и степени окисления материалов серии а-ОГ. Обсуждаемые зависимости могут быть использованы в будущем для создания новых материалов с еще более высокими значениями сорбционной емкости по U(VI) и другим радионуклидам.

Известно, что пористые углеродные материалы обладают очень высокими значениями удельной площади поверхности, но при этом они неэффективны при сорбции U(VI) из-за отсутствия подходящих центров связывания. Исследуемое нами поверхностное окисление на примере серии образцов а-ОГ приводит к функционализации углеродной поверхности разнообразными кислородсодержащими группами. Из-за довольно неправильной и полностью неупорядоченной пористой структуры прекурсора кислородные группы присоединены к углеродной поверхности в случайных положениях. Более того, по данным РФЭС можно сделать вывод, что в а-ОГ обнаружено несколько типов кислородсодержащих функциональных групп.

По данным РФЭС и ИК-спектроскопии степень окисления, достигаемая в материалах а-ОГ после 5–10 дней обработки, довольно близка к оксидам графена [112,113]. ОГ, синтезированный по методу Хаммерса (ОГ_X) обладает степенью окисленности даже выше, чем у а-ОГ_14Д, но при этом для него наблюдается значительно меньшая сорбция. Максимальная сорбционная емкость ОГ по U(VI) составляла 120 мкмоль/г при соотношении С:О=2,2. Данный параметр возрастал и достигал 2250 мкмоль/г только при направленном увеличении дефектности материала по специально разработанной методике, при этом С:О=2,7 [187]. Однако это значение все же вдвое ниже, чем для образца а-ОГ_14Д.

Различие сорбционных свойств материалов ОГ, д-ОГ и а-ОГ свидетельствует о том, что важным параметром, влияющим на сорбционную емкость, является не только степень окисленности, но и природа кислородсодержащих функциональных групп. Большая часть кислорода в ОГ не способствует сорбции U(VI), о чем свидетельствует очень низкая сорбция практически бездефектного ОГ, синтезированного методом Броди [112]. В данном материале наблюдается большой вклад гидроксильных и эпоксидных групп, прикрепленных к плоской поверхности листов ОГ. Моделирование механизма сорбции U(VI) показало, что карбоксильные группы, прикрепленные к краям малых отверстий, являются основными центрами связывания в ОГ и д-ОГ [112].

Для определения характеристик углеродного материала, необходимых для эффективной сорбции катионов радионуклидов, были построены зависимости сорбционной емкости от удельной площади поверхности, количества кислорода на поверхности сорбента, а также от вклада карбоксильных групп (рисунок 3.34).

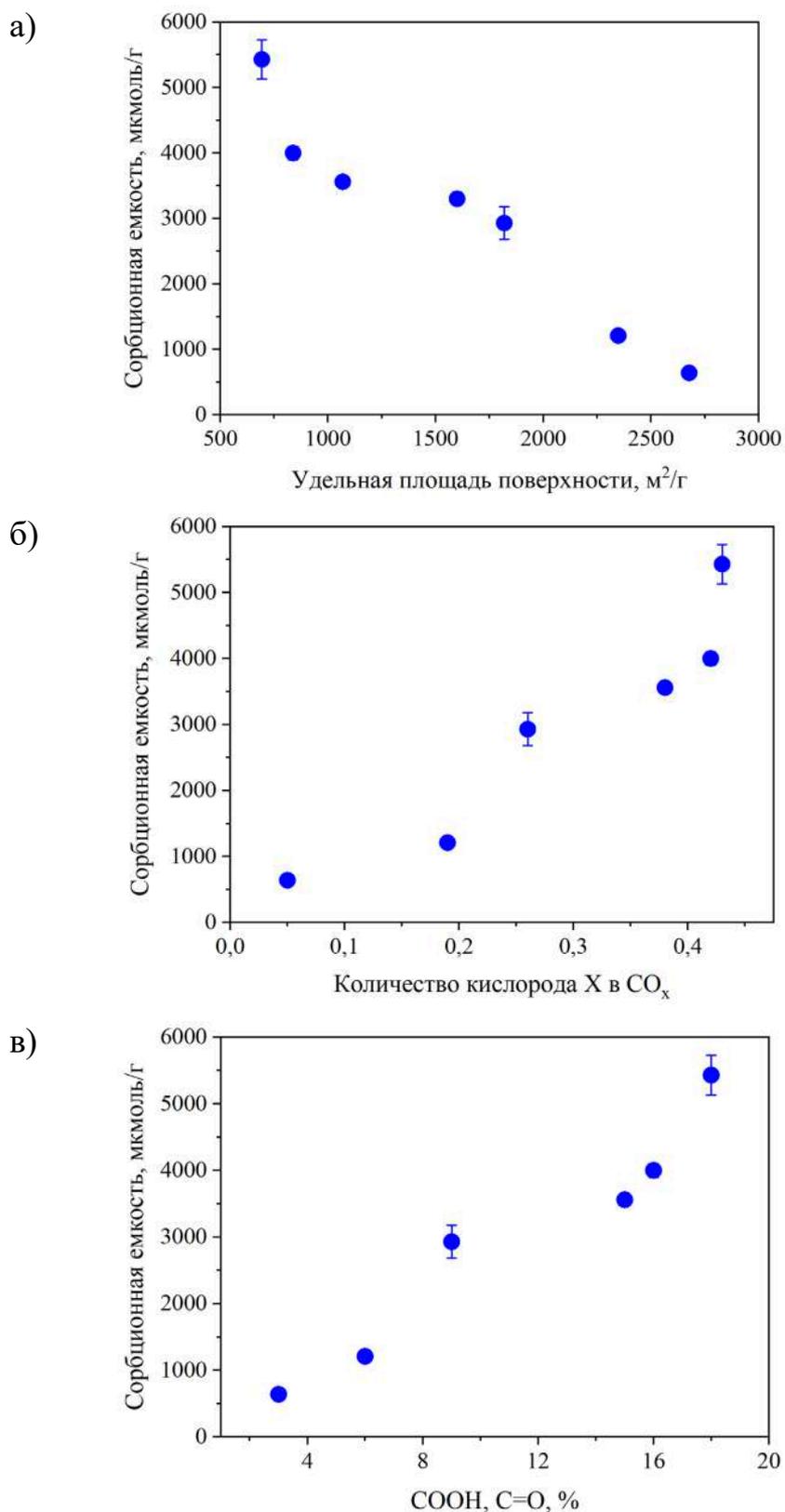


Рисунок 3.34. Зависимость сорбционной емкости образцов а-ОГ по U(VI) от (а) – значения удельной площади поверхности; (б) – степени окисленности (X в формуле CO_x, рассчитанной с использованием отношения С:О, полученного из данных РФЭС); (в) – от вклада карбонильных и карбоксильных групп в РФЭС-спектре.

При увеличении количества кислорода X в CO_x наблюдается монотонное увеличение сорбционной емкости в синтезированных материалах, схожая тенденция наблюдается и при увеличении вклада карбоксильных и карбонильных групп, но при этом не наблюдается такой же взаимосвязи между емкостью и значениями удельной площади поверхности (рисунок 3.34). Данные зависимости демонстрируют ключевую роль окисленности поверхности, а именно, вклада карбоксильных групп в процессах сорбции $U(VI)$.

Как показано в таблице 17 и на рисунке 3.32, общая степень окисленности материала а-ОГ также коррелирует с относительным количеством карбоксильных/карбонильных групп, которые можно использовать в качестве меры дефектности углеродного материала. Механизм сорбции, связанный с высоким содержанием дефектов и карбоксильных групп, замыкающих дефекты в материалах, подтверждается и РФЭС-спектрами двух образцов после сорбции $U(VI)$ (рисунок 3.36). О более высоком содержании урана в образце а-ОГ_14Д, чем в а-ОГ_6ч, свидетельствует большая площадь пика $U4f$ в спектре первого образца (рисунок 3.36), что хорошо коррелирует с более высокой интенсивностью вклада $O=C-O$ в спектре $C1s$ для а-ОГ_14Д (рисунок 3.36). В то же время вклад связи $C=O$ примерно одинаков в обоих спектрах $C1s$. Спектры $U4f$ имеют хорошо выраженные сателлиты, отстоящие от основных пиков примерно на 3,2 эВ, что характерно для U^{6+} , но несколько меньше, чем для оксида UO_3 [208]. Меньшее расстояние между сателлитами и основными пиками в исследованных образцах (3,2 эВ), чем в объемных соединениях урана (3,6–4,2 эВ) [208], косвенно подтверждает адсорбированную природу частиц U^{6+} в образцах.

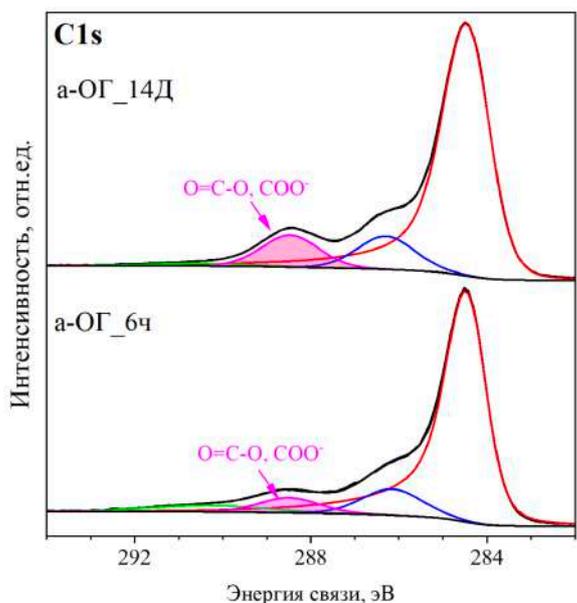


Рисунок 3.35. $C1s$ РФЭС-спектры высокого разрешения образцов а-ОГ_14Д и а-ОГ_6ч

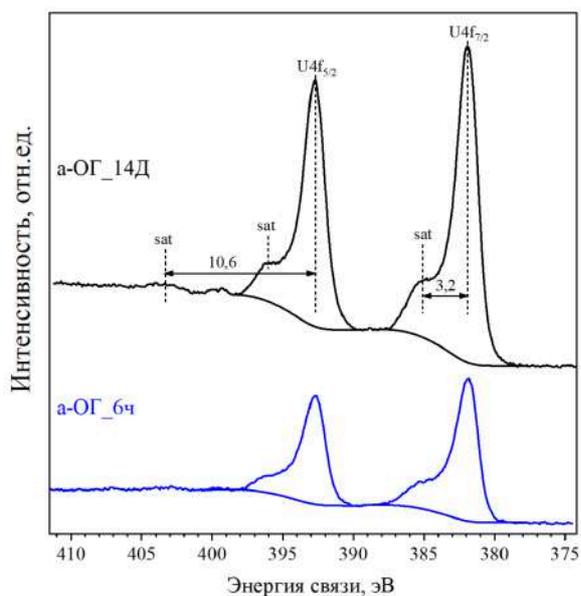


Рисунок 3.36. $U4f$ РФЭС-спектры высокого разрешения образцов а-ОГ_14Д и а-ОГ_6ч после сорбции $U(VI)$

Оксисленный а-ОГ представляет собой микропористый материал с узким распределением пор по размерам, где наблюдается вклад пор менее 1 нм. Внутренняя поверхность этих пор должна быть покрыта кислородными функциональными группами в соответствии с данными РФЭС по содержанию данных групп. По всей длине пор возможен процесс сорбции ионов уранила. Так как размер иона уранила в гидратированном состоянии составляет около 5 \AA [209], что близко к размеру пор сильно окисленного а-ОГ (8–9 \AA), стоит отметить, что схлопывание мезопор (2–4 нм) в окисленных образцах не влияет на сорбционные характеристики этих материалов. Микропоры в синтезированных материалах достаточно велики для проникновения ионов уранила.

Было доказано, что сорбция увеличивается с увеличением степени окисленности, несмотря на сильное падение площади поверхности образцов. Однако в данных экспериментах удельная площадь поверхности и степень окисленности не являются полностью независимыми параметрами.

Использованные методы окисления приводят к неизбежной потере площади поверхности. Однако общее число кислородсодержащих групп, доступных в качестве сорбционных центров, становится больше в более сильно окисленном образце, что видно из полученных данных по сорбционной емкости. Можно предположить, что практически все кислородсодержащие функциональные группы расположены на поверхности материала и доступны для сорбции U(VI). Общее количество кислородных групп на единицу площади увеличивается в образцах, подвергнутых длительному окислению, сильнее, чем падение общей площади поверхности.

Для оценки максимальной сорбционной емкости, которую теоретически возможно получить на данных материалах, проведем небольшие расчеты. Принимаем графеновую поверхность для простейшей оценки, ~ 38 атомов углерода на нм^2 , плотность кислородсодержащих функциональных групп в образце с наиболее сильным окислением, а-ОГ_14Д, составляет около 16 на нм^2 , это с учетом полученного состава $\text{CO}_{0,43}$. Таким образом можно сказать, что материал со степенью окисления, близкой к степени окисления образца а-ОГ_14Д, где $\text{C}:\text{O}=2,30$ и $\text{CO}_{0,43}$, и с удельной площадью поверхности прекурсора в $\sim 2700 \text{ м}^2/\text{г}$, мог бы обеспечить сорбцию U(VI) примерно в 3,7 раза выше и составить $\sim 20\,000$ мкмоль/г. Это чрезвычайно высокое значение сорбции может быть достигнуто только в случае идеализированного материала, который имеет полное окисление поверхности без схлопывания пор. Значение $\sim 20\,000$ мкмоль/г является лишь гипотетическим высшим предельным значением, которое вряд ли будет достигнуто в реальном материале. Однако дальнейшего повышения сорбции U(VI) можно было бы добиться при использовании материала-прекурсора с еще большей удельной поверхностью, $>3000 \text{ м}^2/\text{г}$, и при использовании более мягких и менее деструктивных методов окисления.

Для проверки метода окисления и эффективности данной методики были проведены эксперименты по синтезу окисленных материалов из прекурсора (а-биочар) и определению их сорбционных свойств. Было синтезировано два образца оа-биочар_1 и оа-биочар_2, отличающиеся источником углерода (сосновые и еловые шишки). Время окисления было выбрано в 10 дней. Результаты характеризации представлены на рисунках 3.37–3.43 и в таблице 19.

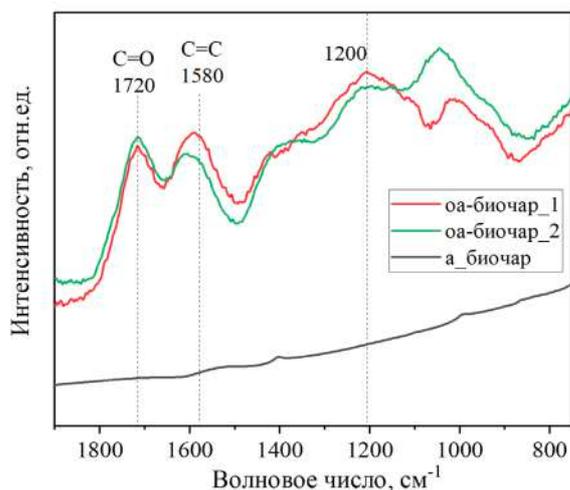


Рисунок 3.37. ИК-спектроскопия оа-биочаров в сравнении с а-биочаром

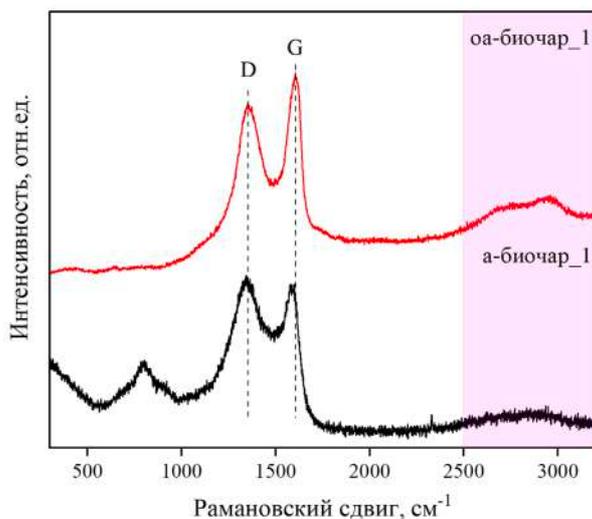


Рисунок 3.38. Рамановская спектроскопия образцов а-биочар_1 и оа-биочар_1

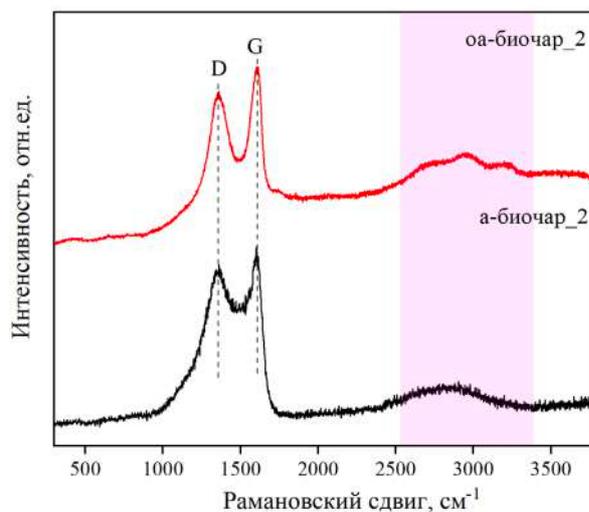


Рисунок 3.39. Рамановская спектроскопия образцов а-биочар_2 и оа-биочар_2

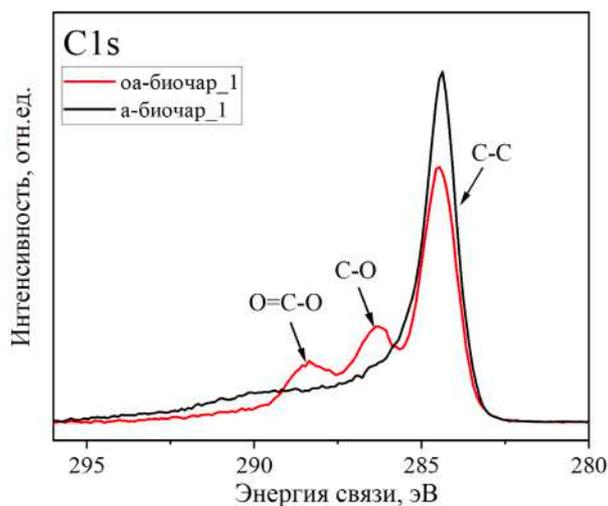


Рисунок 3.40. C1s РФЭС-спектры образцов: а-биочар_1 и оа-биочар_1

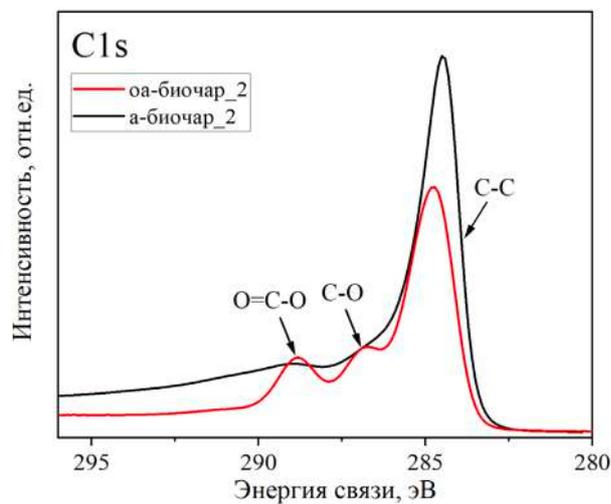


Рисунок 3.41. C1s РФЭС-спектры образцов: а-биочар_2 и оа-биочар_2

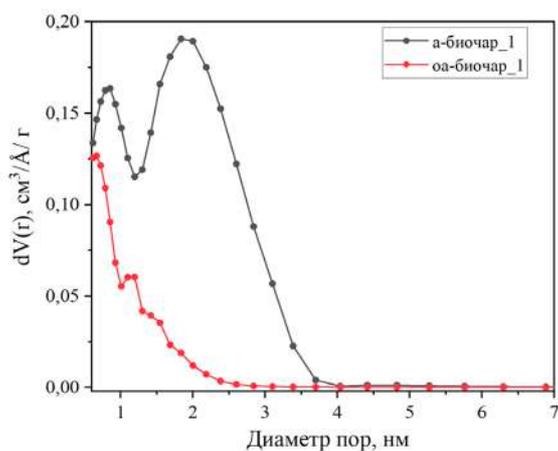


Рисунок 3.42. Распределение пор по размерам для образцов: а-биочар_1 и оа-биочар_1

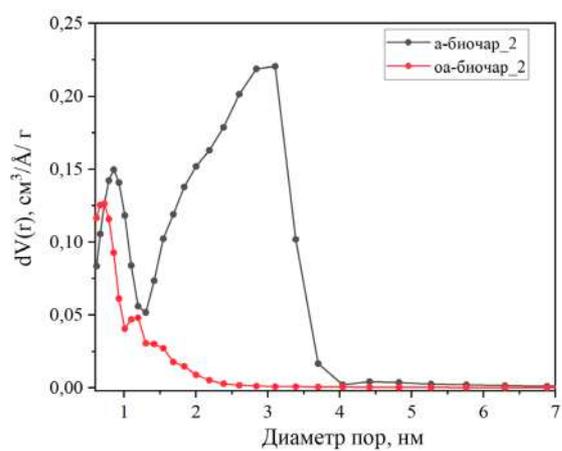


Рисунок 3.43. Распределение пор по размерам для образцов: а-биочар_2 и оа-биочар_2

Таблица 19. Основные свойства образцов оа-биочар, окисленных персульфатом аммония в течение различного количества времени

Образец	Время окисления	$S_{уд.}$, БЭТ, m^2/g	Объем пор, cm^3/g	C:O	Формула	Сорбционная емкость при pH 5,1, $\mu mol/g$
оа-биочар_1	10 дней	1119	0,47	2,5	$CO_{0,4}$	5530 ± 250
оа-биочар_2	10 дней	972	0,46	2,1	$CO_{0,48}$	7040 ± 520

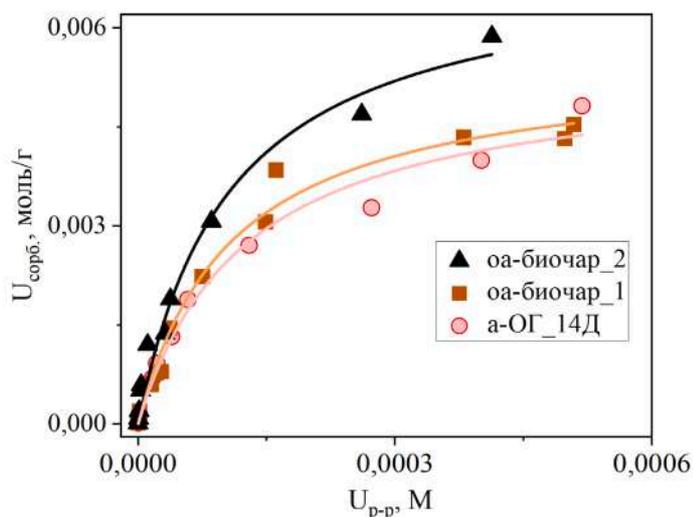


Рисунок 3.44. Изотермы сорбции U(VI) на образцах oa-биочар_1 и oa-биочар_2 в сравнении с наилучшим сорбентом из предыдущей серии образцов a-ОГ

Максимальная сорбционная емкость для oa-биочар_2 составила 7040 ± 520 мкмоль/л, а для oa-биочар_1 – 5530 ± 250 мкмоль/л, что является даже выше, чем для серии окисленных образцов a-ОГ. При сохранении близких степеней окисления ($C:O=2,3$ для oa-ОГ_14Д, $C:O=2,1$ для oa-биочар_2), но при чуть более высоких значениях удельной площади поверхности удалось увеличить значения сорбционной емкости еще на 30%. Полученные данные демонстрируют эффективность разработанной методики и возможности получения высокоэффективных сорбентов даже из экономичного сырья.

Были построены зависимости сорбционной емкости двух серий образцов от степени окисленности (рисунок 3.45) и удельной площади поверхности (рисунок 3.46).

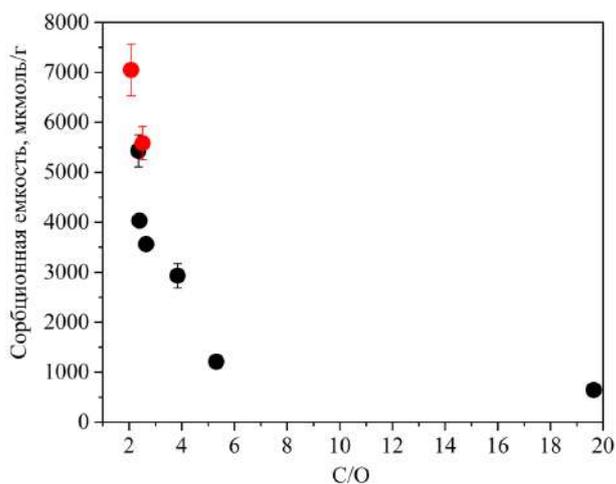


Рисунок 3.45. Зависимость сорбционной емкости от степени окисленности для серии окисленных образцов a-ОГ (отмечены черным цветом) и для серии окисленных a-биочар (отмечены красным цветом)

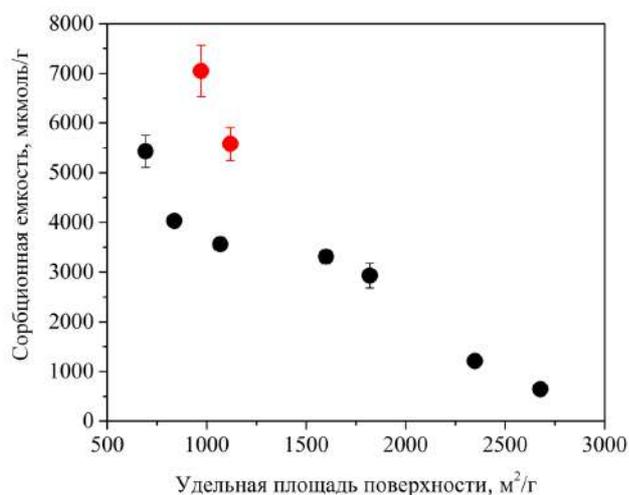


Рисунок 3.46. Зависимость сорбционной емкости от удельной площади поверхности для серии окисленных образцов a-ОГ (отмечены черным цветом) и для серии окисленных a-биочар (отмечены красным цветом)

Данные зависимости демонстрируют ключевую роль окисленности поверхности для двух серий в процессах сорбции U(VI).

Образцы углеродных материалов, насыщенные U(VI), были охарактеризованы с помощью ИК-спектроскопии и спектроскопии рентгеновского поглощения (рисунок 3.47, таблица 20). По данным ИК-спектроскопии, в спектре образца после сорбции отчетливо видно колебание на 920 см^{-1} , соответствующее колебаниям уранил-катиона. Уменьшение интенсивности пика при 1720 см^{-1} , по всей видимости, свидетельствует о взаимодействии урана с карбоксильными группами. Данный вывод подтверждается и спектроскопией рентгеновского поглощения. Благодаря анализу EXAFS-спектра было установлено локальное окружение атома урана. Согласно EXAFS-спектру, ближайшие к урану атомы кислорода являются аксиальными, входящие в структуру уранильного комплекса, далее находятся атомы кислорода, расположенные на характерном расстоянии для молекул воды, располагающихся в непосредственной близости к урану. Атомы кислорода, расположенные на расстоянии $2,4\text{--}2,5\text{ \AA}$, представляют собой функциональные группы, через которые уранил связывается с углеродным материалом. Атомы углерода расположены на расстояниях, характерных для монодентантного связывания урана с карбоксильными группами.

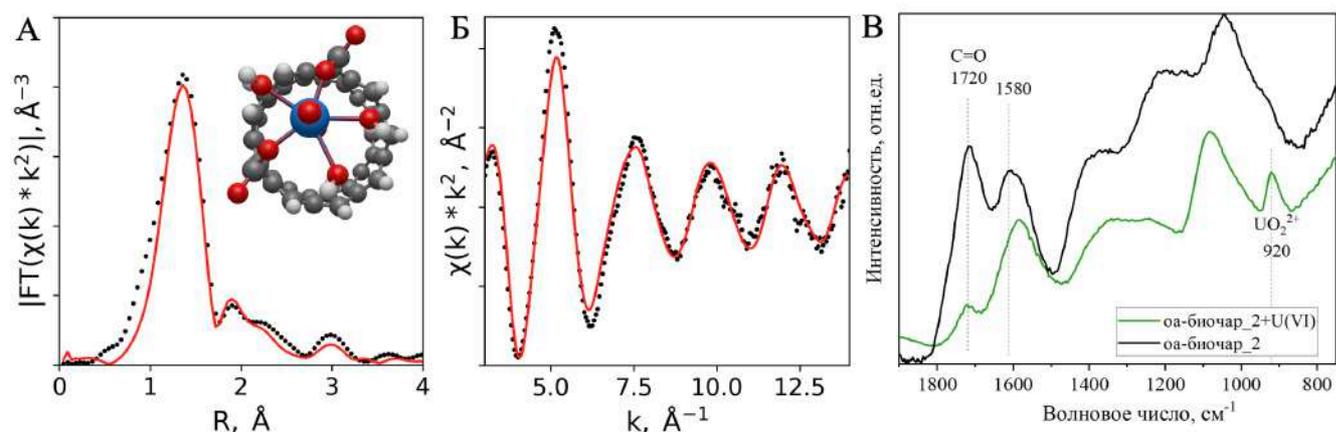


Рисунок 3.47. Физико-химические формы U(VI) на поверхности oa-биочар_2: EXAFS-спектр на L3-крае урана (А) – амплитуда преобразования Фурье, на врезке предполагаемая конфигурация локального окружения урана, (Б) – исходный спектр в k-пространстве (черные точки – эксперимент, красная линия – результаты моделирования спектра); (В) – ИК-спектры образца до и после сорбции U(VI)

Таблица 20. Структурные параметры, полученные из разложения радиальной функции атомов около поглощающего атома

	N	R, Å	$\sigma^2, \text{Å}^2$
U-O	2	1	0
U-O	1	2	0
U-O	0	2	0
U-O	2	2	0
U-C	2	3	0
U-C	1	3	0
U-C	2	3	0
U-C	2	4	0

Для оценки возможности проведения десорбции катионов радионуклидов были проведены эксперименты с материалами, продемонстрировавшими наивысшие показатели по сорбционной емкости: оа-биочар_2, а-ОГ_14Д.

При понижении pH с $5,1 \pm 0,1$ до $1,45 \pm 0,1$ новое равновесное состояние было достигнуто уже в первые 10 минут (рисунок 3.48, рисунок 3.49). Полученные данные демонстрируют обратимую сорбцию на углеродных материалах, значение которой достигает 100% для обоих случаев.

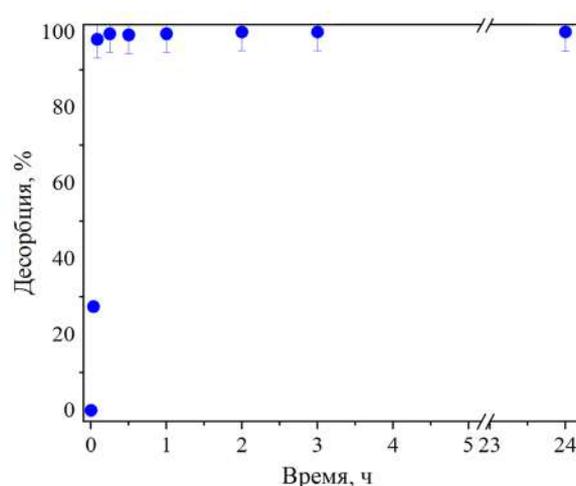
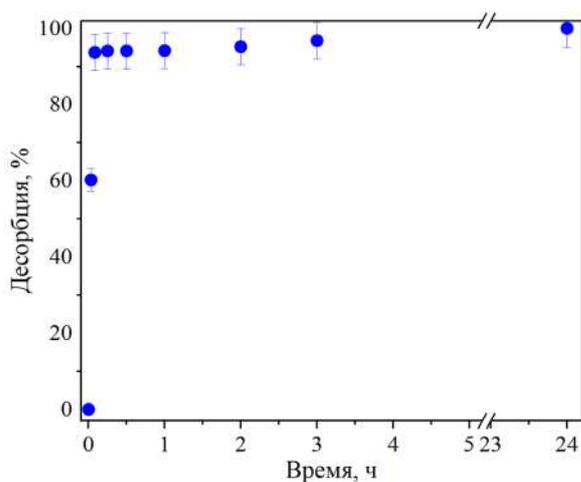


Рисунок 3.48. Десорбция U(VI) с поверхности а-ОГ_14Д при pH $1,45 \pm 0,1$

Рисунок 3.49. Десорбция U(VI) с поверхности оа-биочар_2 при pH $1,45 \pm 0,1$

Количественная десорбция может быть полезна для выделения и дальнейшей переработки углеродного материала и U(VI).

3.3.4. Сорбция катионов радионуклидов из природных вод

Для изучения вопроса сорбции катионов радионуклидов различного заряда были проведены эксперименты с использованием а-биочар_2 и оа-биочар_2. Подбирались образцы с окисленной и восстановленной поверхностью для выявления влияния окисленности материала на сорбцию радионуклидов. Были проведена сорбция Pu^{4+} , Am^{3+} , Ra^{2+} , NpO_2^+ , Cs^+ (рисунок 3.50) из модельного раствора, имитирующего природную воду следующего состава. Содержание углеродного материала составляло 0,5 г/л.

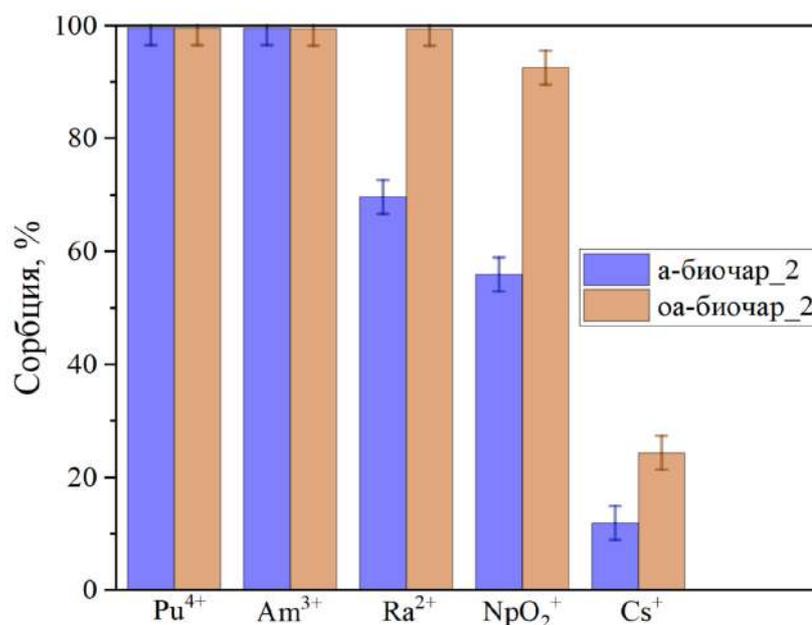


Рисунок 3.50. Сорбция катионов радионуклидов из модельного раствора, имитирующего природную воду ($\text{pH } 7,4 \pm 0,1$; [сорбент] = 0,5 г/л; $[\text{Pu}^{4+}] = 2 \cdot 10^{-8} \text{ M}$; $[\text{Am}^{3+}] = 3 \cdot 10^{-10} \text{ M}$; $[\text{Ra}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-8} \text{ M}$; $[\text{NpO}_2^+] = 2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$; $[\text{Cs}^+] = 3 \cdot 10^{-10} \text{ M}$; $\text{NaHCO}_3 - 96,0 \text{ мг/л}$; $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - 60,0 \text{ мг/л}$; $\text{MgSO}_4 - 60,0 \text{ мг/л}$; $\text{KCl} - 4,0 \text{ мг/л}$

Высокозарядный плутоний демонстрирует высокую сорбцию и на окисленных, и на неокисленных образцах. Такая же ситуация наблюдается и для америция. Окисленность образцов сильнее всего увеличивает сорбцию для катионных форм радия, нептуния и цезия. Окисление материалов способно увеличивать сорбцию катионов радионуклидов, чем и достигаются высокие значения извлечения. Таким образом, сорбция увеличивается в следующем ряду: $\text{Pu}^{4+} > \text{Am}^{3+} > \text{Ra}^{2+} > \text{NpO}_2^{2+} > \text{Cs}^+$.

Промежуточные заключения данного раздела

1. Установлено, что окисление углеродных прекурсоров (а-ВОГ, а-биочар) персульфатом аммония позволяет получить материалы с высоким содержанием карбоксильных групп и высокими значениям удельной площади поверхности, при этом увеличение длительности окисления повышает степень окисленности итогового материала. Показано, что сорбция U(VI) на синтезированных материалах определяется степенью окисленности материала.

Максимальная сорбционная емкость зафиксирована для образца oa-биочар_2 и составляет 7040 ± 520 мкмоль/г. Показано, что основными функциональными группами, ответственными за сорбцию U(VI), являются карбоксильные группы.

2. Было показано, что сорбция катионов радионуклидов из модельного раствора, имитирующего природную воду, на синтезированных углеродных материалах увеличивается в следующей последовательности: $\text{Pu}^{4+} > \text{Am}^{3+} > \text{Ra}^{2+} > \text{NpO}_2^+ > \text{Cs}^+$.

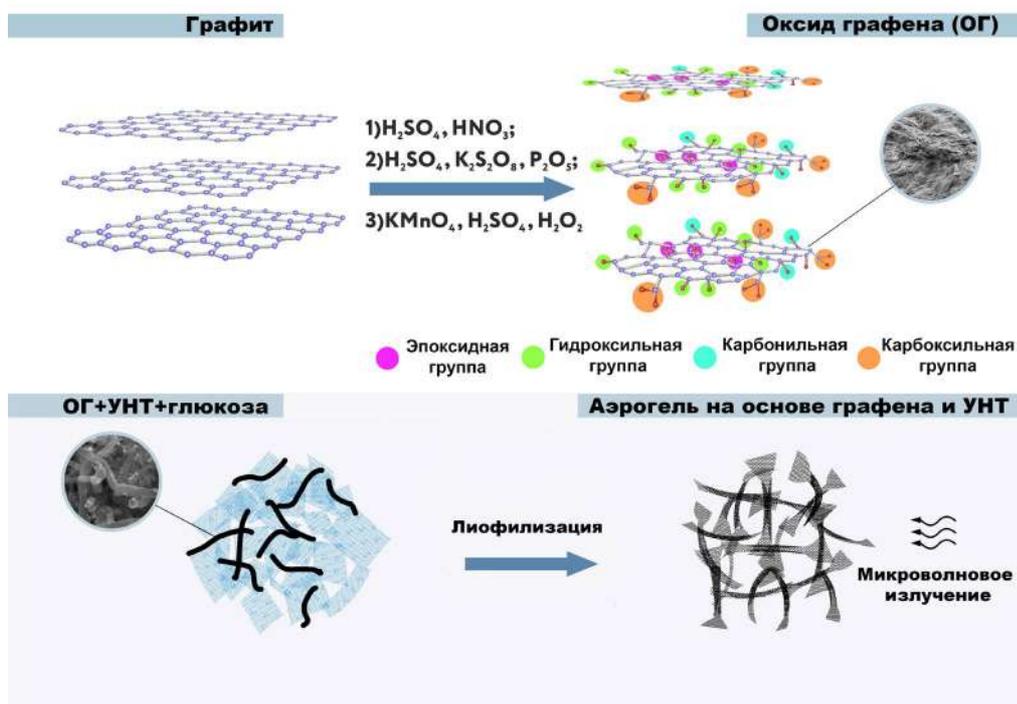
3.4. Емкостная деионизация водных растворов

3.4.1. Обоснование выбора методов синтеза электродных материалов

Предложенный модифицированный процесс получения электропроводящего гидрофильного аэрогеля представляет собой последовательность процессов, представленную на рисунке 3.51.



(a)



(б)

Рисунок 3.51. Схема получения композитного аэрогеля с гидрофильными свойствами (а) и основные стадии получения высокопористого материала (б)

Основные стадии получения гидрофильного материала совпадают с методикой, предложенной в работе [68]. При этом есть описанные ниже отличительные особенности предложенной нами модифицированной методики:

1. На первой стадии были внесены небольшие изменения – на стадии синтеза оксида графена из графита. Это стадия проводится обычно по модифицированному методу Хаммера и включает в себя целую последовательность операций обработки суспензии графитового порошка различными кислотами и окислителями. В [68] – это серная и азотная кислоты, персульфат калия, фосфорный ангидрид и перманганат калия. Цель этих операций – достижение последовательности превращений через стадии получения расширенного графита, оксида графита, а затем и оксида графена. Уже на первом шаге – получении расширенного графита, существенную роль играет высокотемпературная обработка (обычно, около $1000^\circ C$), цель которой – ускорить процессы интеркаляции молекул кислот между слоями графита и завершить первичные химические процессы взаимодействия. Мы использовали на этой стадии СВЧ-обработку, предполагая возможность более быстрой и равномерной обработки, а также подбирали такие условия, чтобы избежать взрывного характера разрушения графита и частично окисленного графита, которые раскаляются в микроволновой печи.

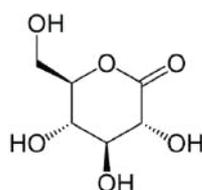
2. Другая, весьма важная особенность предложенной методики состоит в попытке сделать ее экологически безопасной, с возможностью выхода в будущем на «зеленую» технологию. На стадии химического восстановления оксида графена авторы работы [68] использовали гидразин

в качестве восстановителя. Мы предложили способ восстановления глюкозой в сочетании с последующей СВЧ-обработкой в процедуре синтеза композитного аэрогеля [210]. Глюкоза ранее была использована в нескольких работах [40,42,175,211] в качестве восстановителя оксида графена в специально выбранных условиях для такого восстановления, например, в присутствии аммиачной воды [175,211] или при выдерживании нагретой до 130°C суспензии в автоклаве с одновременной обработкой ультразвуком [40]. Однако, в ходе синтеза композитного аэрогеля условия нельзя произвольно менять, так как они задаются или ограничены целевой экспериментальной задачей. Применение глюкозы упоминалось (но не было реализовано) в способе [67,212,213] для восстановления твердого аэрогеля ОГ-УНТ, однако неизвестно ее использование в качестве восстановителя в коллоидных растворах в условиях получения гидрогелей. В связи с изложенным патентная публикация [210] по предложенному способу представляется нам приоритетной.

Для того, чтобы разъяснить обоснование предложенной методики следует коротко остановиться на химизме процесса восстановления оксида графена глюкозой. Этот механизм кратко описан в оригинальных работах [175,211] и в обзорной статье [42] для условий проведения процесса в присутствии аммиачной воды. В работе [40] не приводятся дополнительных разъяснений для случая, когда отсутствует аммиак. В связи с чем у нас также не было оснований подвергать сомнению этот механизм. При восстановлении оксида графена, содержащего карбонильные, карбоксильные, гидроксильные и другие кислородсодержащие группы, в молекуле глюкозы раскрывается шестичленный цикл, и она окисляется с переходом в альдоновую (глюконовую) кислоту:

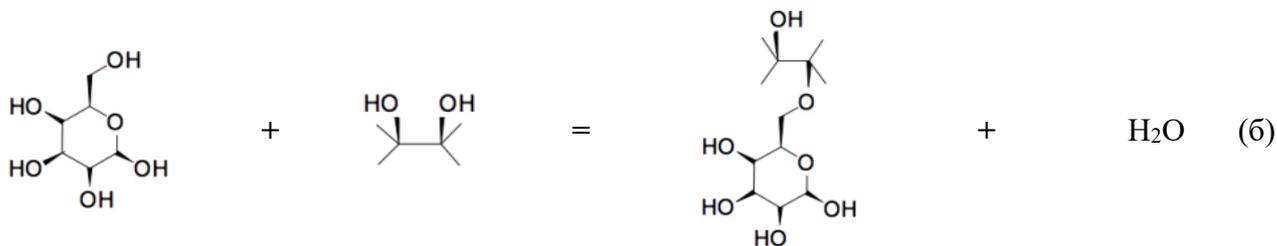
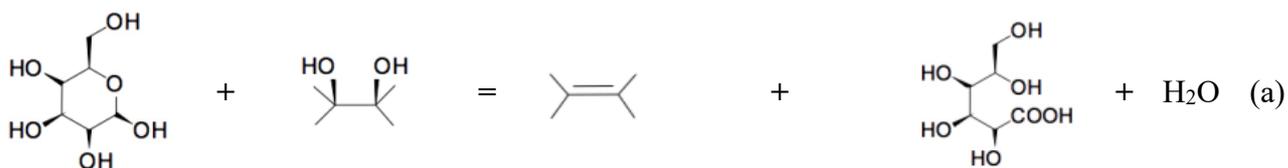


Затем глюконовая кислота может превращаться в лактон (глюконо-дельта-лактон) за счет реакции сложно-эфирной внутримолекулярной этерификации и обратной циклизации:



При этом смесь альдоновой кислоты и лактона образуют аддукты с восстановленным оксидом графена за счет водородных связей с остаточными кислородными группами на поверхности образующегося графена [140].

Общую схему реакции можно представить в следующем виде:



С одной стороны, образование таких аддуктов или комплексов играет положительную роль, так как в течение некоторого времени не дает обратно «слипаться» большому количеству графеновых слоев, а с другой стороны, это приводит к необходимости разложения и удаления остатков продуктов окисления глюкозы. Именно с этим было связано наше предложение использовать сочетание процесса химического восстановления оксида графена глюкозой с последующей СВЧ-обработкой. Как и в приведенном выше случае 1, были подобраны условия микроволновой обработки: объемная плотность излучения не более 0,5 Вт/см³ при частоте 2,45 ГГц в течение 5 мин (950 Вт). При этих условиях дальнейшая обработка лиофильно высушенного материала СВЧ-излучением приводит к полному завершению процесса восстановления в составе композиционного материала с одновременным разрушением остатков органического восстановителя. При длительной обработке или превышении мощности излучения возможна не только термическая деструкция производных глюкозы, но и рассыпание конечного продукта с его частичной термической деструкцией.

Дополнительным обоснованием правильности выбора методики микроволновой обработки явилась статья [214], в которой говорится о том, что авторами обнаружена возможность восстановления СВЧ-излучением чистого оксида графена до графена с удалением газообразных продуктов (кислорода и его соединений) и что «это является технической революцией». В нашем случае мы предполагаем образование газообразных продуктов: углекислого газа, паров воды и низкомолекулярных углеводов.

3. Наиболее существенным отличием предложенной методики от известных ранее, в том числе и от его ближайшего аналога [68], является финальная стадия получения электропроводящего материала гидрофильного материала.

Такая гидрофилизация требует очень тонкой обратной функционализации графеновых поверхностей в композитном материале, а именно – незначительной степени химической модификации («пришивания» функциональных групп к поверхностям) гидрофобного аэрогеля, которая уже делает конечный продукт гидрофильным, но еще не приводит к какой-нибудь

поддающейся измерению потере в его электропроводности. Выбор условий такой гидрофиллизации был связан с большим количеством экспериментов, которые показали перспективность использования для обработки полученных аэрогелей смешанных разбавленных растворов азотной кислоты и перекиси водорода. Дальнейшие эксперименты были связаны с перебором различных концентраций компонентов и условий обработки. Укажем для примера, что наилучшие результаты были получены при использовании смешанного раствора с содержанием азотной кислоты от 3% до 9% и перекиси водорода от 0,5 до 1,5%. Также для получения конечного продукта, сочетающего свойства электропроводности и гидрофильности, указанную стадию проводили при соотношении Т:Ж до 1:50 при выдерживании в кипящем смешанном растворе до 20 мин. Применение азотной кислоты с концентрацией менее 3%, независимо от содержания в смешанном растворе перекиси водорода, приводило к тому, что получаемый конечный продукт оставался частично гидрофобным, плохо смачивался и не тонул в воде и в водных растворах. Применение азотной кислоты с концентрацией более 9%, даже при минимальном содержании перекиси (пероксида) водорода 0,5% в смешанном растворе, приводило к тому, что получаемый конечный продукт терял более 10% в электропроводности по сравнению с гидрофобным аэрогелем. Тот же исход имел место и при использовании перекиси водорода с концентрацией более 1,5% даже при использовании 3% раствора азотной кислоты.

На рисунке 3.52 показан образец композитного аэрогеля, полученный в соответствии со схемой, показанной на рисунке 3.51.



Рисунок 3.52. «Легкий» аэрогель, синтезированный по предложенной методике

Образцы композитного аэрогеля двух типов – «легкий» и «плотный» – были получены в соответствии с показанной схемой (рисунок 3.51). «Легкий» оказался более хрупким и менее механически прочным в сравнении с «плотным». «Плотный» аэрогель (рисунок 3.53) был синтезирован с использованием дополнительных стадий, описанных в [61]: для более эффективного восстановления оксида графена глюкозой, применялся катализатор – Fe. Кроме

того, для получения плотного образца в горячую реакционную смесь добавляли поливинилпирролидон, данный подход был описан в работе [62].



Рисунок 3.53. «Плотный» аэрогель, синтезированный по предложенной методике

3.4.2. Физические свойства полученных образцов композитного аэрогеля

После определения значений плотности полученных образцов (ρ , г/см³) по методике, описанной в работе, рассчитывали пористость (ε) и максимальный объем пор (ω , см³/г) по приведенным ниже формулам.

Пусть стенки композитного аэрогеля образованы в основном графеном в несколько слоев и пусть плотность этих стенок равна ρ_0 . Пусть в воздушной среде поры заполнены воздухом с плотностью ρ_B . Тогда имеем очевидное равенство:

$$\rho = (1 - \varepsilon)\rho_0 + \varepsilon\rho_B \text{ или } \rho/\rho_0 = 1 - \varepsilon[(\rho_0 - \rho_B)/\rho_0]$$

$$\text{При } \rho_0 \gg \rho_B$$

Получаем простую формулу для расчета пористости:

$$\varepsilon \approx 1 - \rho/\rho_0$$

Точно также можно написать равенство для максимального объема пор, в соответствии с которым с хорошим приближением, оно равно объему образца геля за вычетом объема стенок:

$$\omega \approx 1/\rho - 1/\rho_0$$

В качестве плотности многослойного графена выбирали плотность графита:

$$\rho_0 = 2,2 \text{ г/см}^3$$

Кроме того, в соответствии с методикой измерения электропроводности, определяли электропроводность полученных образцов аэрогелей.

Полученные результаты для образцов приведены в таблице 21. Процедура гидрофилизации приводит к небольшой химической модификации поверхности кислородсодержащими функциональными группами. Ее реализация необходима для появления смачиваемости, но обязательным условием качественного проведения модификации – не

критическое уменьшением электропроводности образцов. Обработка смесью разбавленных растворов азотной кислоты и перекиси водорода не привели к потери значений, таблица 21.

Таблица 21. Основные характеристики образцов композитного аэрогеля

Образец	«Легкий» аэрогель	«Плотный» аэрогель
электропроводность до гидрофилизации, мСм/м	2000	1900
электропроводность после гидрофилизации, мСм/м	2000	1900
плотность монолитного материала ρ , г/см ³	0,02	0,12
пористость, $\varepsilon \cdot 100\%$	99,1	95,0

Как следует из приведенных данных, «легкий» образец имеет электропроводность, значения которой подходят для реализации процесса емкостной деионизации, а также плотность, всего чуть более чем в 15 раз превышающую плотность воздуха, и имеет пористость 99,1%, что может быть перспективно для изготовления пористых электродов из этого материала. Более точно это будет видно после определения доли мезопор, имеющих наибольшее значение для емкостной деионизации.

Также в значения электропроводности и пористости не уступает «плотный аэрогель», имеющий плотность 95%.

3.4.3. Характеризация поверхности синтезированных аэрогелей

Для объяснения причин отсутствия изменений или наличие минимальных изменений в электропроводности синтезированных образцов после стадии гидрофилизации была охарактеризована поверхность углеродных материалов (рисунок 3.54, рисунок 3.55, таблица 22).

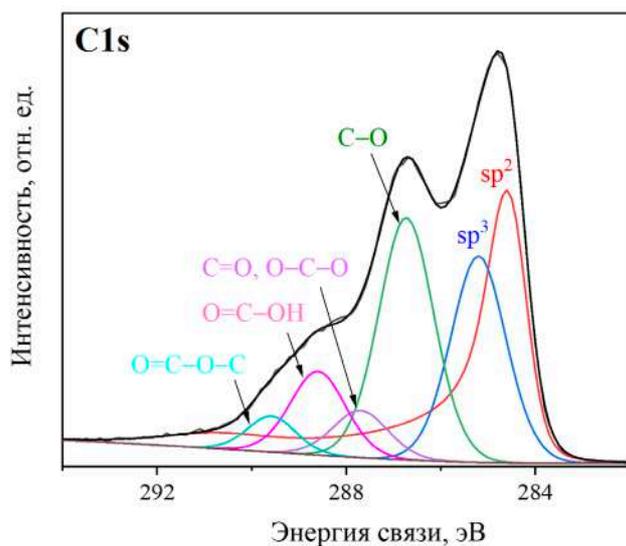


Рисунок 3.54. C1s РФЭС-спектры «легкого» аэрогеля

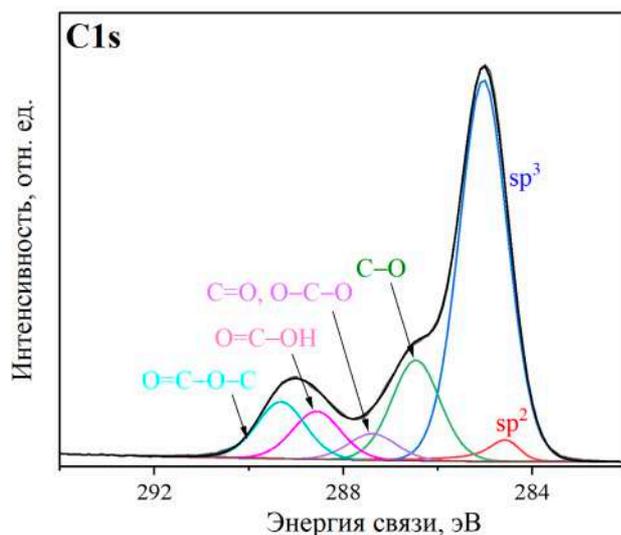


Рисунок 3.55. C1s РФЭС-спектры «плотного» аэрогеля

На рисунке 3.54, рисунке 3.55 приведены C1s РФЭС-спектры «легкого» и «плотного» аэрогеля. В таблице 22 приведены данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для

оксида графена, который являлся прекурсором, и «легкого» аэрогеля до и после стадии гидрофилизации. На основе полученных данных видно, что гидрофилизация приводит к незначительной функционализации поверхности, что позволяет сохранить значение электропроводности, но при этом приводит к появлению смачиваемости образцов водными растворами.

Таблица 22. Содержание кислорода в составе функциональных групп и их фрагментов на поверхности различных образцов

Образец	Общее содержание кислорода в составе функциональных групп, ат. %
оксид графена	30,79
«легкий» аэрогель после гидрофилизации	28,39
«легкий» аэрогель до гидрофилизации	25,99

Большой интерес представляет рассмотрение морфологии поверхности синтезированных образцов композита. Это позволяет сделать выводы о том, как устроена трехмерная структура полученных монолитных образцов, и можно ли получить из них устойчивые пористые электроды для электросорбции и емкостной деионизации. На рисунке 3.56 представлены снимки с электронного микроскопа поверхности «легкого» аэрогеля при одинаковом увеличении.

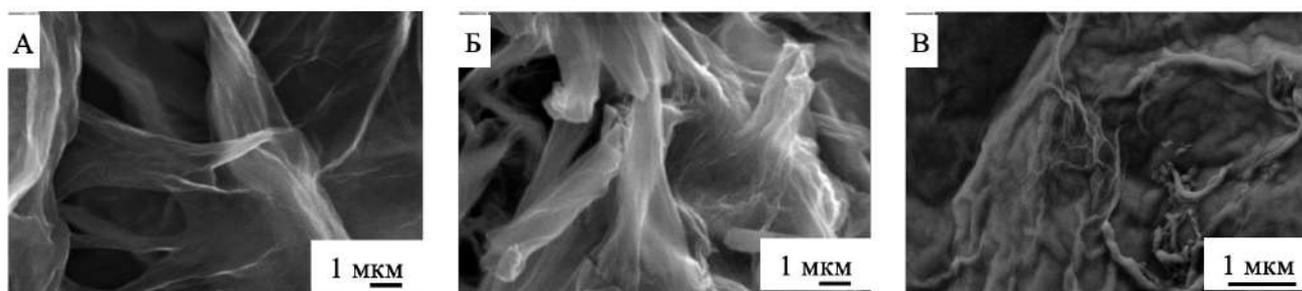


Рисунок 3.56. Микрофотографии легкого образца композитного аэрогеля на основе графена и МУНТ

Одним из основных элементов композиционных материалов, который можно увидеть на всех изображениях, являются свернутые графеновые листы, соединенные друг с другом. Более того, морфология поверхности практически идентична снимкам, представленным в статье [67]. Авторы упомянутой статьи утверждали, что им удалось синтезировать трехмерную углеродную структуру, в которой нанотрубки играют роль столбов, скрепляющих графеновые листы. На основе полученных снимков можно сделать вывод, что трехмерные структуры возникают из-за того, что при восстановлении оксида графена (в процессе уменьшения эффективного поверхностного заряда) часть графеновых листов самопроизвольно сворачивается и химически пришивается к другим листам и стопкам. Это означает, что роль столбцов играют не нанотрубки, а свернутые листы восстановленного оксида графена. Многостенные нанотрубки могут играть

некоторую связующую роль, но, как видно на рисунке 3.56 В, в основном они расположены не поперек, а вдоль поверхностей листов графена.

На рисунке 3.57 представлены электронные микрофотографии поверхности «плотного» образца композитного аэрогеля при различных увеличениях. При рассмотрении рисунка 3.57 Б можем увидеть в его правом верхнем углу тонкие нити нанотрубок, также располагающиеся поперек внутренней поверхности макропоры.

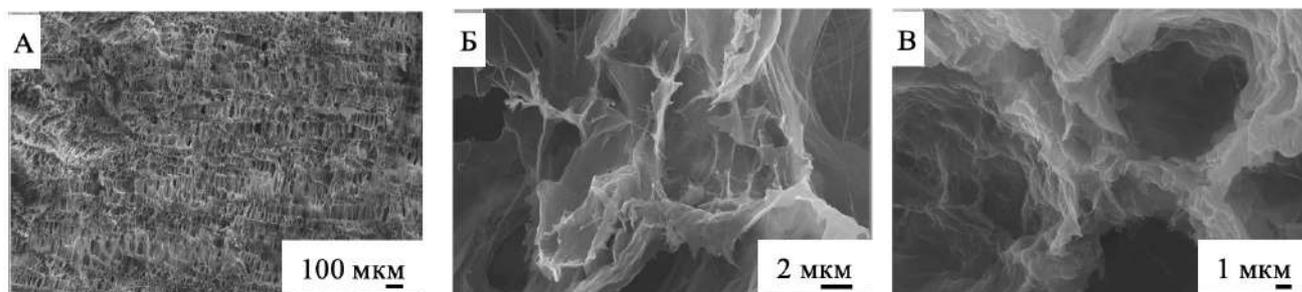


Рисунок 3.57. Микрофотографии «плотного» аэрогеля на основе графена и МУНТ

Тем не менее и здесь трехмерная монолитная структура создается за счет восстановленного оксида графена. Это согласуется с данными на рисунке 3.58, где показаны спектры комбинационного рассеяния различных образцов. Видно, что восстановление оксида графена приводит только к небольшим изменениям соотношения G- и D-моды для углеродных материалов и финальных образцов. Интересно, что в спектре «легкого» образца аэрогеля интенсивность D-пика становится выше, чем у ОГ. Это связано с тем, что при восстановлении оксида графена имеем дело с двумя факторами: увеличением количества дефектов в структуре, увеличивающим sp^3 -гибридизацию, и самим процессом восстановления, снижающим ее. Поэтому при изменении степени восстановления соотношение пиков сначала изменяется в одну сторону, затем в противоположную [215]. Значительное влияние химического взаимодействия атомов углерода из разных слоев с низким содержанием функциональных групп с атомами кислорода, т. е. наличие большого количества дефектов, вероятно, также определяет вид спектра для многостенных нанотрубок, показанный на рисунке 3.58.

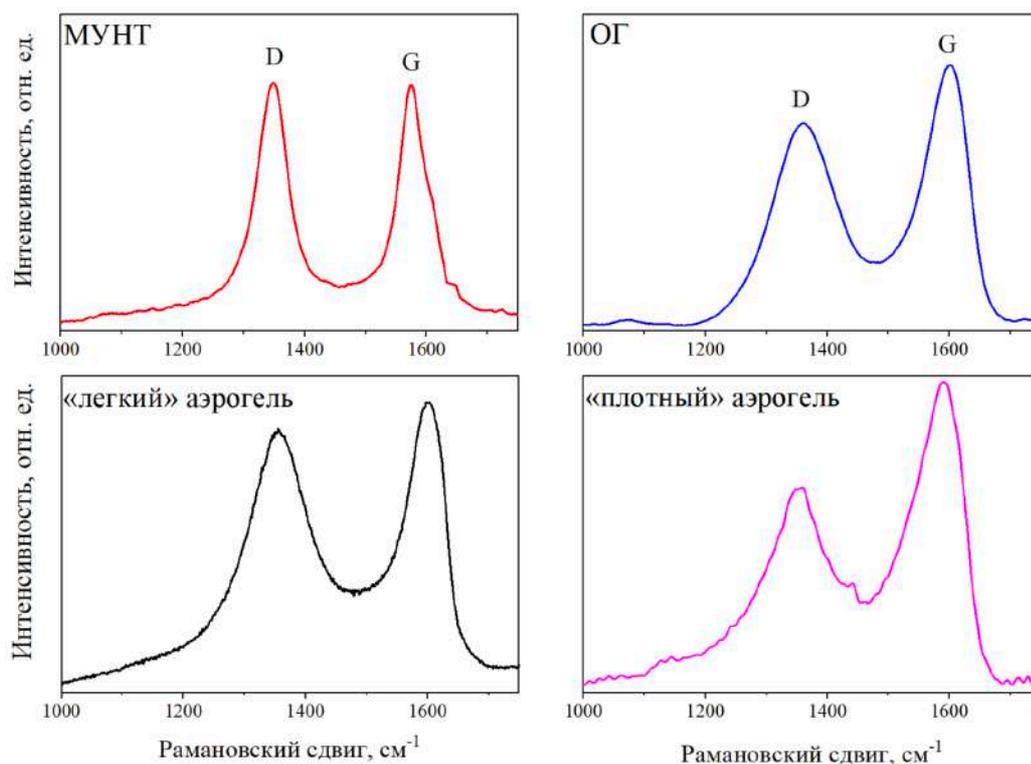


Рисунок 3.58. Рамановские спектры МУНТ, ОГ, «легкого» и «плотного» аэрогелей

Изучение вопроса общей пористости и размера пор синтезированных материалов является немаловажным моментом в подборе высокопористых материалов для емкостной деионизации воды.

Основную часть пористости композиционных аэрогелей формируют макропоры, что хорошо видно на рисунке 3.52 и микрофотографиях поверхностей, представленных на рисунке 3.53. Следует отметить, что в процессах емкостной деионизации важны только наноразмерные поры – мезопоры. Гидратированные ионы не могут проникать в микропоры атомных размеров. Макропоры не могут обеспечить первичное условие для емкостной деионизации – для того, чтобы добиться деионизации, необходимо выполнить главное требование: содержимое раствора в поре может поместиться на ее внутренней поверхности.

Если C – концентрация соли, к примеру, NaCl , в растворе, а S – поверхностная концентрация на стенках пор, то можно грубо оценить порядок размера пор для реализации процессов емкостной деионизации. Для одиночной поры диаметром d очевидно, что:

$$\pi d^2 S = \frac{1}{6} \pi d^3 C$$

Ю. Орен [139] оценил поверхностную емкость углеродных материалов по отношению к растворам солей примерно, как $S \approx 10^{-10}$ экв/см². Также можно оценить порядок диаметров, при которых процесс емкостной деионизации имеет место быть при различных начальных концентрациях растворах соли. Данные оценки приведены в таблице 23.

Таблица 23. Приблизительные диаметры пор, при которых возможен процесс емкостной деионизации растворов различной концентрации

С, экв/дм ³			1,0
, г/дм ³			58,5
диаметр пор, нм			1,0

Для оценки характеристик углеродных материалов, перспективных для использования в качестве электродного материала в ячейках по ЕД и ЕМД требуется сложное моделирование с учетом большого количества факторов, основанное на решении уравнения Пуассона для заданных граничных условий и вычислении функции распределения потенциала и концентраций компонентов в порах [139,216].

Для характеристики пор в полученных образцах была проведена низкотемпературная адсорбция-десорбция азота. На рисунке 3.59 представлены полученные результаты. Для характеристики образцов была использована модель БДХ, которая позволила увидеть поры размером от атомных размеров и до нескольких нм. Видно, что это распределение имеет совершенно различный характер для двух образцов аэрогелей. В образце «легкого» аэрогеля наблюдается большой вклад пор радиусом около 2 нм, также наблюдается наличие пор почти всего измеряемого диапазона. В образце «плотного» аэрогеля наблюдается большой вклад пор радиусом около 2 нм, также наблюдается наличие пор почти всего измеряемого диапазона.

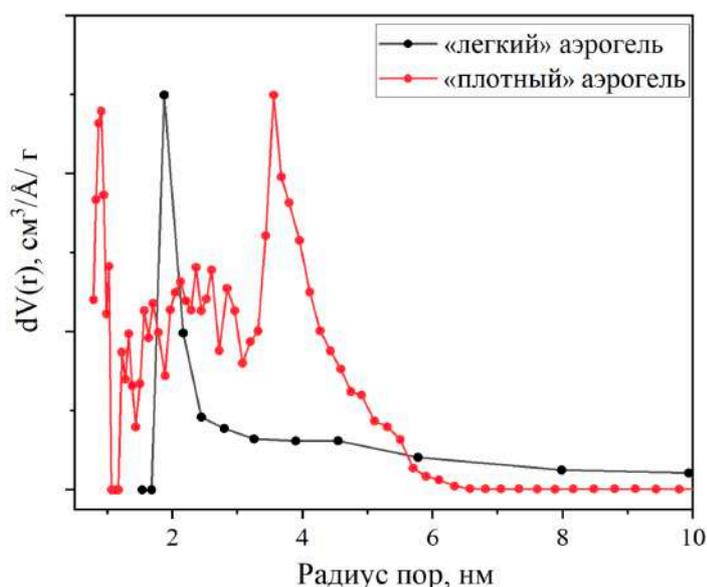


Рисунок 3.59. Распределение пор по размерам для «легкого» и «плотного» композитного аэрогеля

Данные, полученные на основе модели БЭТ, удельная площадь поверхности мезопор – около 290 м²/г. В «плотном» аэрогеле поры находятся в основном в диапазоне размеров радиусов 1–6 нм, где средний радиус пор – 1,7 нм, а площадь поверхности – около 350 м²/г.

Изучение материалов, из которых был получен углеродный аэрогель, а именно МУНТ и ОГ, и непосредственно самого «легкого» аэрогеля было проведено с помощью рентгенофазового анализа. На рисунке 3.60 приведены рентгенограммы МУНТ, ОГ и «легкого» аэрогеля.

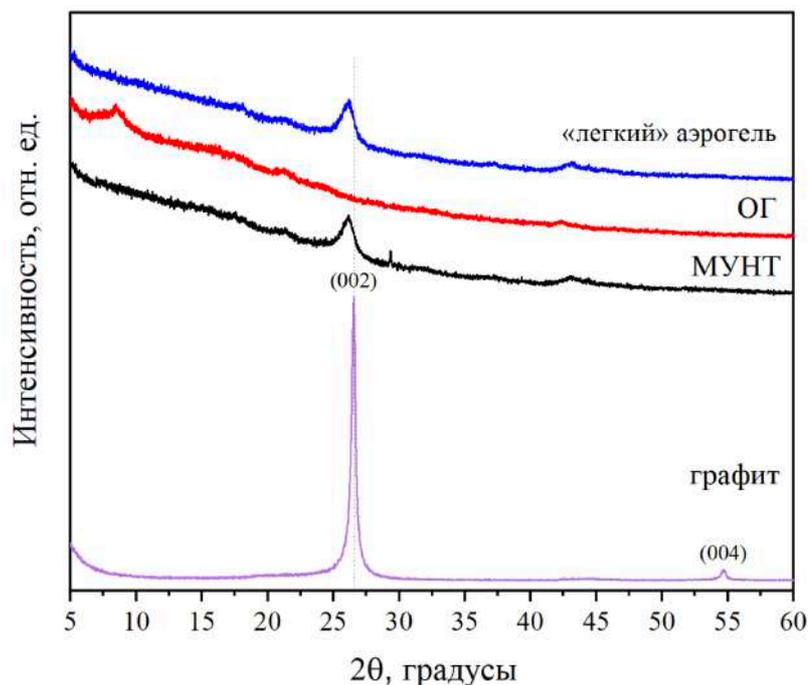


Рисунок 3.60. Рентгенограммы многослойных углеродных нанотрубок, оксида графена и «легкого» аэрогеля

Интенсивный пик при $2\theta=26,1^\circ$ (межплоскостное расстояние – $3,4 \text{ \AA}$) наблюдается на рентгенограмме многослойных углеродных нанотрубок, что соответствует расстоянию между соседними плоскостями кристаллического графита. На рентгенограмме оксида графена можно видеть пик при $2\theta=8,5^\circ$, соответствующий межплоскостному расстоянию в $10,4 \text{ \AA}$. Кроме того, для оксида графена наблюдается слабый пик при $2\theta=21,2^\circ$, что указывает на факт наличия кислородсодержащих функциональных групп в материале.

После процесса восстановления (в ходе синтеза «легкого» аэрогеля) пика при $2\theta=8,5^\circ$ уже не наблюдается для образца аэрогеля. На рентгенограмме наблюдается новый расширенный пик при $25,9^\circ$, соответствующий межплоскостному расстоянию в $3,44 \text{ \AA}$, значение которого сильно меньше, чем для оксида графена, $10,4 \text{ \AA}$, но несколько выше, чем для углеродных нанотрубок, $3,4 \text{ \AA}$.

3.4.4. Высокопористые углеродные материалы в процессах емкостной мембранной деионизации

3.4.4.1. Результаты экспериментов при использовании «легкого» аэрогеля

Примечание: Водосодержащие материалы, набухшие в водной среде, правильнее называть «гидрогелями», но следуя литературе, и чтобы не умножать количество терминов, целесообразно оставить обозначение «аэрогели».

На рисунке 3.61 представлены кривые изменения относительной концентрации раствора внутри закрытой электрохимической ячейки на разных этапах статического режима емкостной мембранной деионизации. Изначально наблюдается снижение концентрации хлорида натрия, после проведения переполюсовки значение относительных концентраций возвращается к исходному значению. Процесс полностью симметричен, что свидетельствует об обратимости этапов процесса – электросорбции и электродесорбции. Электросорбционная емкость, рассчитанная по полученным кривым, составляет 67 мг/г (NaCl на 1 г сухого электродного материала), полученная величина с учетом концентрации соли в растворе превышает все известные и ранее опубликованные значения электросорбционной емкости [123,124,150].

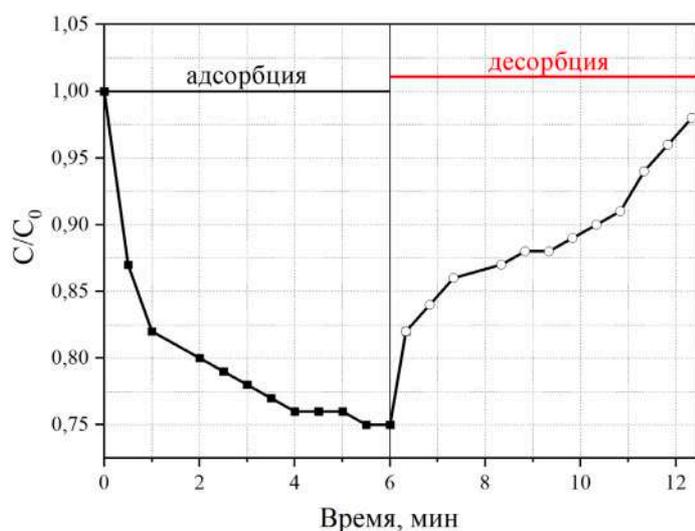


Рисунок 3.61. Концентрационные изменения NaCl в зависимости от времени процесса. Условия эксперимента: $C_0 = 1$ г/л; $U = 1,2$ В; размеры пористых электродов (см): $3 \times 3 \times 0,5$; зазор между электродами – 1 см

Далее были протестированы данные электроды и в динамическом режиме протекания процесса. Для достижения более глубокой деминерализации был использован более разбавленный раствор соли. Полученные результаты представлены на рисунке 3.62.

Асимметричный характер кривой на рисунке 3.62, характеризующий различное количество сорбированной и десорбированной соли на стадиях адсорбции и регенерации соответственно, не указывает на необратимость процессов ЕМД, но благодаря этой зависимости можно сделать вывод о том, то в процессе электросорбции имеют место быть и другие массообменные процессы. Это стало понятным после вскрытия ячейки в конце цикла сорбции-десорбции, когда обнаружилась значительная усадка пористого электрода. Этот эффект можно объяснить параллельными и паразитными процессами массопереноса, а именно, осмотическим переносом воды из электрода в межэлектродное пространство на стадии накопления десорбированной соли. Структура легкого материала (с объемом «скелета» менее 1% от общего объема) является жесткой, при этом материал является хрупким, его механическая прочность,

по-видимому, недостаточна и материал разрушается при осмотическом переносе воды. Полученные результаты демонстрируют, что слишком большая пористость, как и жесткая структура исходного аэрогеля, не являются положительными факторами для емкостной деионизации.

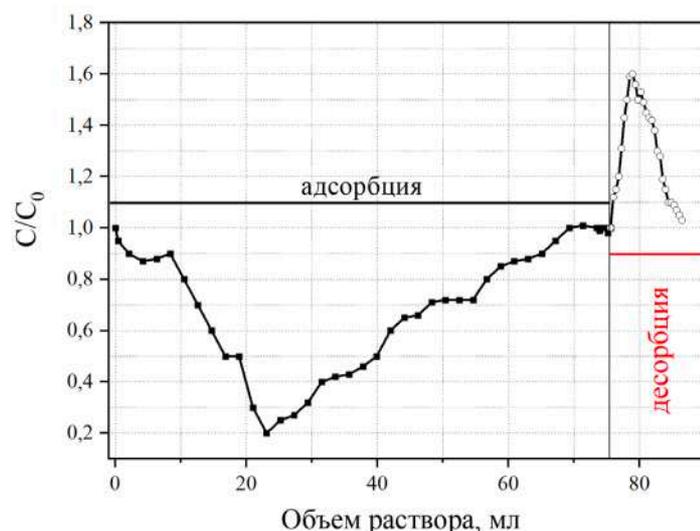


Рисунок 3.62. Изменение концентрации раствора хлорида натрия в ячейке ЭМД при реализации динамического режима. Условия эксперимента: $C_0 = 0,1$ г/л; $U = 1,2$ В; размеры пористого электрода (см): $3 \times 3 \times 0,5$; зазор между электродами – $0,5$ см; скорость потока – $0,42$ см³/ми

3.4.4.2. Результаты экспериментов при использовании «плотного» аэрогеля

На рисунке 3.63 представлены кривые изменения концентрации раствора соли при использовании «плотного» аэрогеля в электрохимических ячейках ЭМД при реализации динамического режима работы.

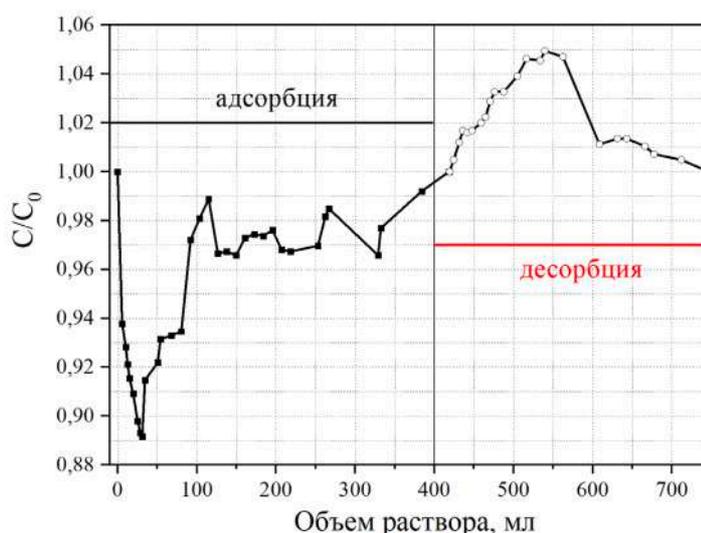


Рисунок 3.63. Изменение концентрации раствора NaCl в зависимости от объема раствора, который прокачался через рабочую ячейку, динамический режим. Условия эксперимента: $C_0 = 1$ г/л; $U = 1,2$ В; размеры пористых электродов (см): $3 \times 3 \times 0,5$; зазор между электродами – $0,5$ см; скорость потока – $0,69$ см³/мин

Процесс на этих электродах почти симметричный, однако, неравномерный и, как правило, очень медленный (с учетом скорости потока раствора через ячейку). Процесс становится быстрее и эффективнее, если уменьшить зазор между электродами в электрохимической ячейке.

На рисунке 3.64 показана зависимость концентрации от объема раствора, прошедшего через электрохимическую ячейку, для двух последовательных циклов сорбции-десорбции после уменьшения ширины зазора между электродами с 0,5 см до 0,2 см. Процесс ЕМД становится симметричным, полностью обратимым и повторяющимся.

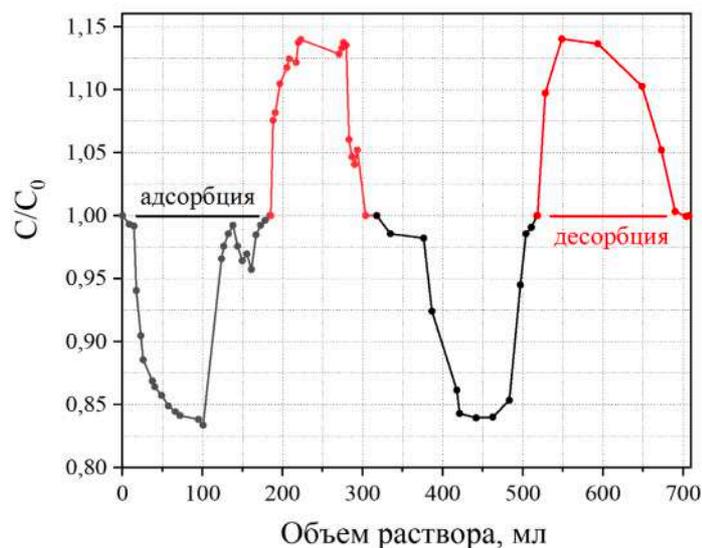


Рисунок 3.64. Изменение концентрации раствора NaCl, выходящего из рабочей ячейки, при динамическом режиме. Условия эксперимента: $C_0 = 1$ г/л; $U = 1,2$ В; размеры пористых электродов (см): $3 \times 3 \times 0,5$; скорость потока: 0,69 мл/мин; ширина потока раствора – 0,2 см

В апробированных условиях на основе полученных данных можно сделать вывод, что лимитирующей стадией в динамическом процессе емкостной деионизации является перенос в межэлектродном растворе, т. е. при использовании композитных аэрогелей в качестве электродов для электросорбционной очистки диффузионные процессы в пористом монолите не ограничивают скорость деионизации воды. Среднее значение электросорбционной емкости, рассчитанное по экспериментальным данным – 25,3 мг/г. Эта величина превышает или сравнима со значениями емкости (в расчете на единицу массы), полученными ранее в работах [124,150].

3.4.4.3. Результаты экспериментов при использовании графен-содержащего мезопористого углерода

На рисунке 3.65 представлены снимки со сканирующего электронного микроскопа мезопористого углерода (А), электрода на его основе (Б).

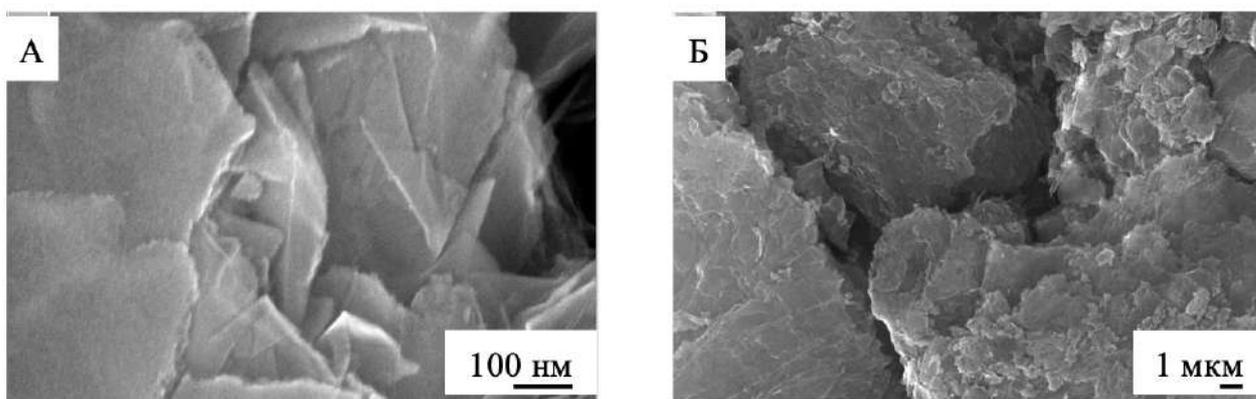


Рисунок 3.65. Снимки со сканирующего электронного микроскопа гранул мезопористого активированного угля (А), поверхности электродного материала (Б)

По снимкам со сканирующего электронного микроскопа видно, что электродный материал состоит из гранул размером в несколько десятков мкм, между которыми образуются макропоры. Мезопоры, предположительно, расположены внутри гранул, но разрешения электронного микроскопа не хватает для обнаружения данных пор. Также стоит отметить, что кипячение в течение 20 минут в воде приводит к хорошей смачиваемости поверхности.

С использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии была проведена характеристика поверхности данного углеродного материала, рисунок 3.66. Наблюдается небольшой (около 4%) вклад кислородсодержащих функциональных групп, при этом соотношение С:О составляет 16.

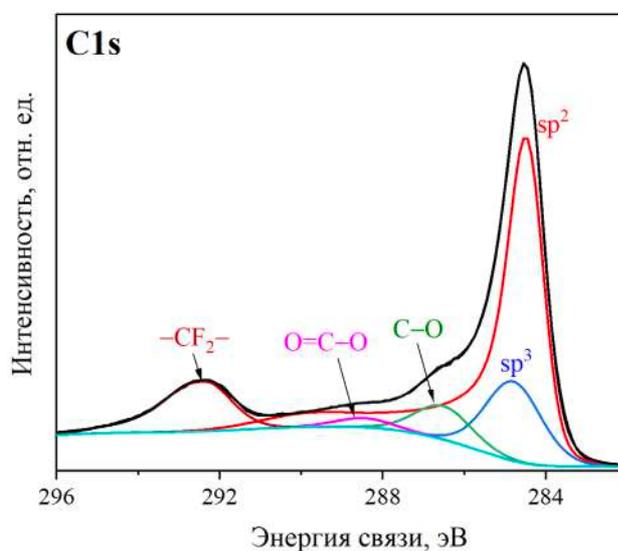
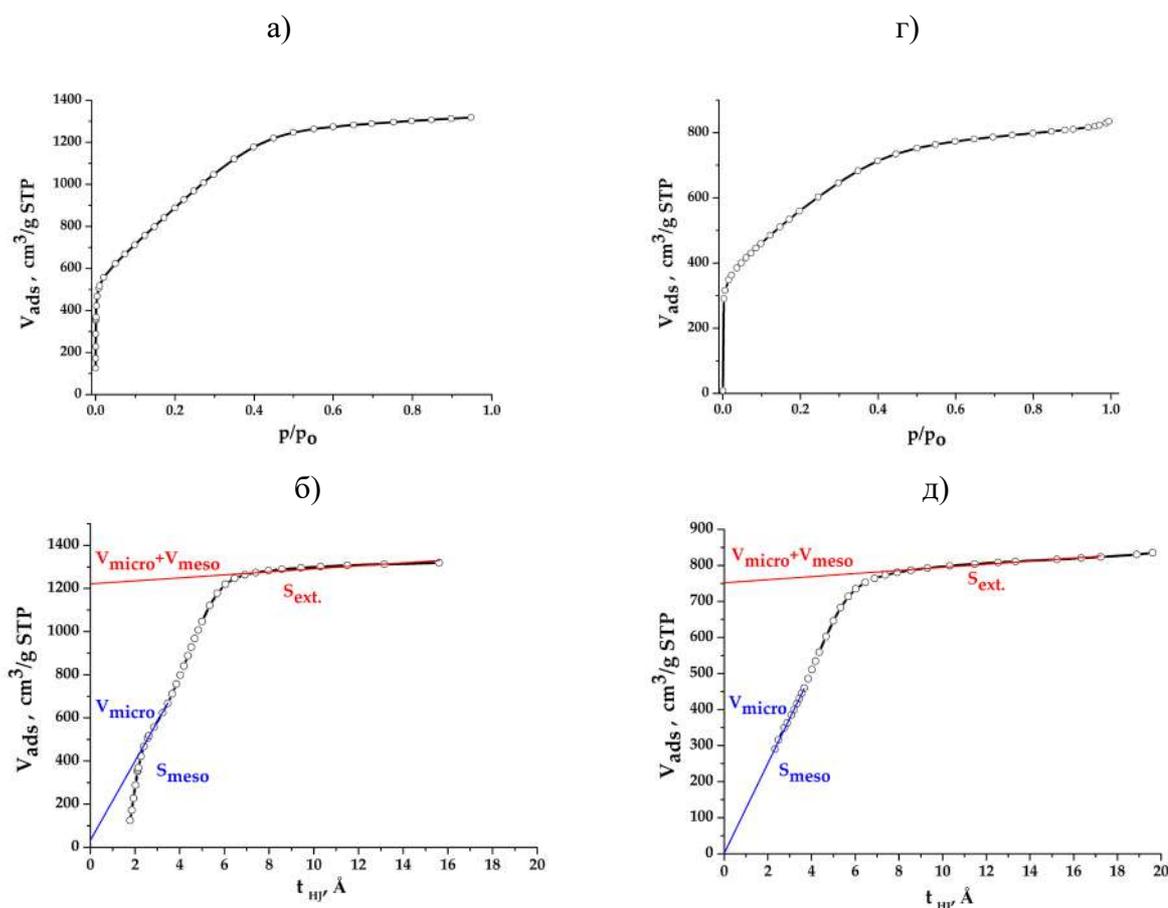


Рисунок 3.66. C1s РФЭС-спектр графен-содержащего мезопористого углерода

Также 4-контактным методом Ван-дер-Пау была определена электропроводность спрессованных электродов на основе графен-содержащего мезопористого углерода. Данная характеристика составила 3250 мСм/м, что говорит о перспективности материала в установках по емкостной деионизации водных растворов. Результаты порометрических исследований мезопористого углеродного материала и электродов на их основе приведены на рисунке 3.67. На

основе полученных изотерм сорбции азота (рисунок 3.67 а, г) и с использованием t-метода (рисунок 3.67 б, д) было установлено, что основной вклад в общий объем пор представлены мезопорами, объемная доля микропор составляет менее 6% ($V_{\text{микро+мезо}} = 1,9 \text{ см}^3/\text{г}$; $V_{\text{микро}} = 0,05 \text{ см}^3/\text{г}$), общая площадь поверхности составляет $2580 \text{ м}^2/\text{г}$ (по модели БЭТ), поверхность мезопор – $S_{\text{мезо}} = 1921 \text{ м}^2/\text{г}$, поверхность микропор – $S_{\text{микро}} = 450 \text{ м}^2/\text{г}$. Использование t-метода для изначально прессованного мезопористого порошка, затем вновь раздробленного порошка для проведения порометрии является не очень корректным, но при условии, что общий вклад микропор не уменьшился, и приняв его не менее $450 \text{ м}^2/\text{г}$, то можно грубо оценить, что $S_{\text{БЭТ}} = 1875 \text{ м}^2/\text{г}$; $S_{\text{мезо}} \approx 1225 \text{ м}^2/\text{г}$. Для получения правильной информации о распределении пор по размерам, был использован метод теории функционала нелокальной плотности (рисунок 3.67 в, е). Данный метод позволяет оценить вклад микропор в образцах. Были получены следующие данные по среднему размеру пор: а) мезопористый углеродный материал – $3,6 \text{ нм}$; б) электрод, полученный с использованием графен-содержащего мезопористого углерода – $3,1 \text{ нм}$.



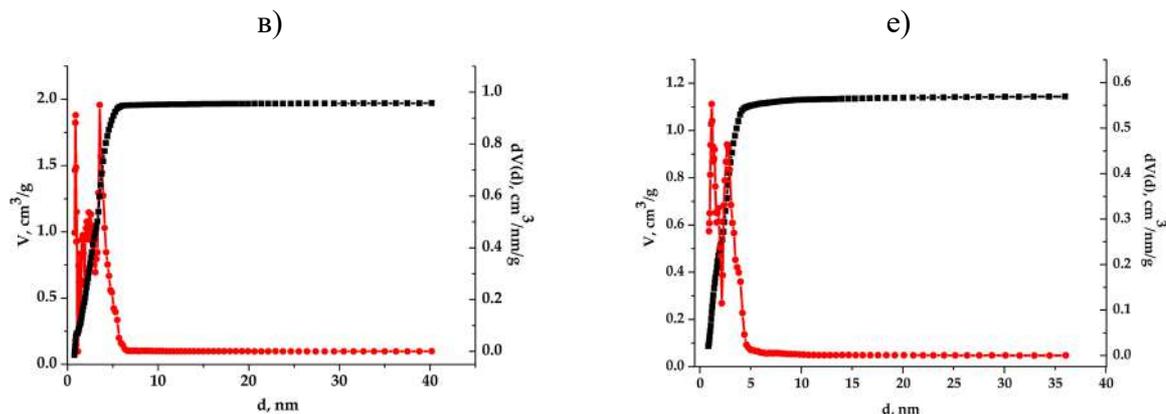


Рисунок 3.67. Изотермы сорбции азота, данные t-метода, распределение пор по размерам с использованием модели нелокальной теории функционала плотности для графен-содержащего мезопористого углерода (а, б, в) и электрода, полученного на его основе (г, д, е)

Данные, полученные с использованием метода БЭТ и модели теории функционала нелокальной плотности, представлены в таблице 24.

Таблица 24. Характеристики мезопористого графен-содержащего материала и электрода на его основе

Образец	Пористость, %	Плотность, г/см ³	Удельная площадь поверхности (S _{БЭТ} –S _{вн.}), м ² /г	Средняя ширина пор, нм
мезопористый углерод	90	0,22	2370	3,6
электрод	84,2	0,36	1675	3,1

Эксперименты по емкостной деионизации с использованием ионоселективных мембран и спрессованного мезопористого углерода в качестве электродного материала проводились в ячейке чуть большего размера – с параметрами 12х3 см и различной толщиной электродов.

На рисунке 3.68 показано три последовательных цикла электросорбции-десорбции мембранной емкостной деионизации с использованием электродов толщиной 0,5 см. Общее количество адсорбированной соли за все три цикла составляет 240 мг, а десорбированной – 245 мг, что свидетельствует о соблюдении материального баланса с учетом возможных ошибок эксперимента.

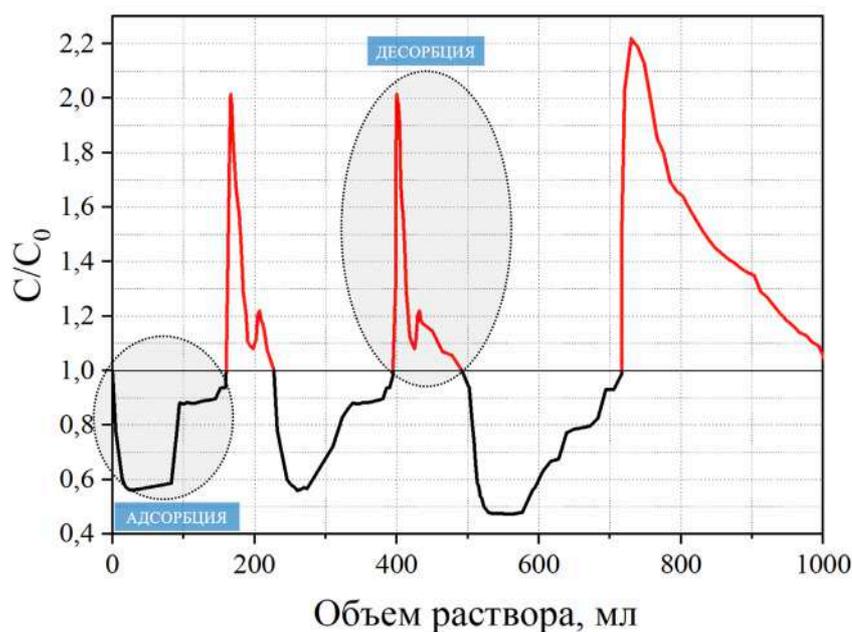


Рисунок 3.68. Три последовательных цикла электросорбции-десорбции ЕМД на мезопористых углеродных электродах. Условия эксперимента: $C_0 = 1 \text{ г/дм}^3$; $U = 1,2 \text{ В}$; размеры электродов (см): $12 \times 3 \times 0,5$; зазор между электродами – $0,3 \text{ см}$; скорость потока – $0,75 \text{ см}^3/\text{мин}$

Однако эти значения распределены по трем циклам неравномерно: десорбция в первых двух циклов значительно меньше, чем в третьем. Предполагается, что такой эффект имеет место быть при условии наличия в углеродном высокопористом материале микропор и, следовательно, диффузионных затруднений при массопереносе, особенно на стадии десорбции. Небольшой вклад микропор, не влияя принципиально на электросорбционную способность материалов и эффективность процессов, может создавать кинетические трудности. Наиболее ярким примером является случай, когда узкая микропора расположена между двумя мезопорами вдоль диффузионного потока. Также можно предположить, что не вся толщина электрода задействована в электросорбции и работает эффективно, а только внутренняя сторона, обращенная к раствору. В этом случае на стадии электросорбции в процесс может быть вовлечен более глубокий слой, но сорбированные ионы могут преодолевать меньшее расстояние на более медленной стадии – десорбции. Картина, показанная на рисунке 3.69, возможна при ситуации, если десорбция не завершится при изменении полярности, в связи с этим возникает неравномерность стадий адсорбции и регенерации.

Данную гипотезу можно проверить, используя те же электроды, но меньшей толщины. На рисунке 3.69 показаны данные по трем последовательным циклам процессов ЕМД с использованием электродов толщиной $0,2 \text{ см}$. Скорость потока раствора хлорида натрия также была увеличена до $1,15 \text{ мл/мин}$. Как видно из полученных результатов, ветви адсорбции и десорбции в последовательных циклах становятся более схожими, хотя имеются отклонения.

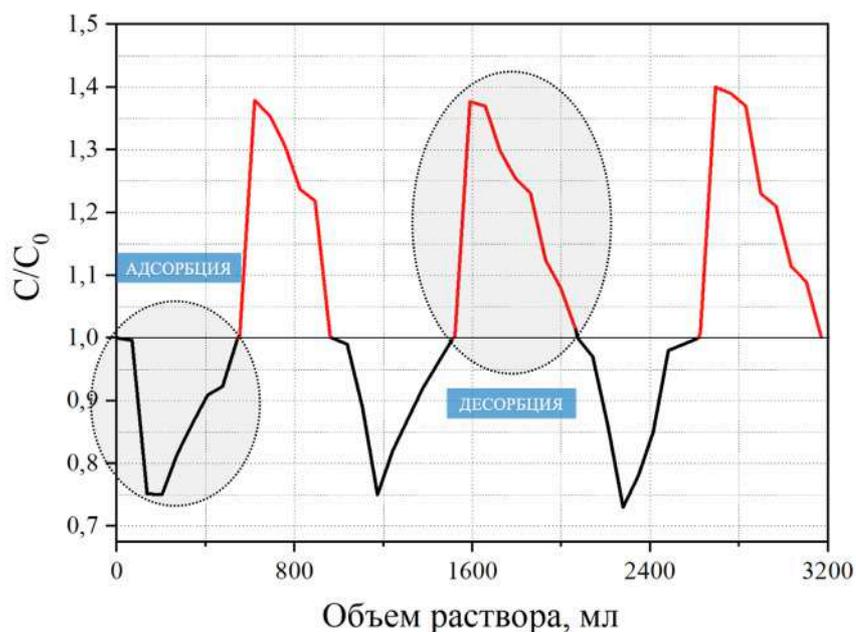


Рисунок 3.69. Три последовательных цикла электросорбции-десорбции ЕМД на мезопористых углеродных электродах. Начальные условия эксперимента: $C_0 = 1$ г/л; $U = 1,2$ В; размеры электродов (см): $12 \times 3 \times 0,2$; зазор между электродами: 0,3 см; скорость потока: 1,15 мл/мин

Увеличение скорости потока приводит к образованию более широких пиков на стадиях десорбции. Общее количество адсорбированной соли за все три цикла составляет в среднем по обеим стадиям – адсорбции и десорбции – 210 мг. Это также свидетельствует о том, что суммарная емкость электродов существенно не меняется при уменьшении их толщины. Так как масса каждого электрода в сухом состоянии составляла 2,52 г, можно оценить удельную емкость каждого электрода за один цикл процесса, которая равняется 14,6 мг/г. Результаты ЕМД, полученные с использованием электродов из спрессованного мезопористого графен-содержащего углерода, демонстрируют, что основным ограничением в динамике процесса деионизации являются процессы электродиффузионного переноса в толще электродов. Можно также согласиться с автором статьи [139], что в процессе ЕМД работает лишь малая часть мезопор, расположенные на поверхности электродов, обращенных к раствору. Об этом свидетельствует и тот факт, что электроды, изготовленные из композиционного аэрогеля с поверхностью мезопор $290 \text{ м}^2/\text{г}$ и из мезопористого графен-содержащего углерода с поверхностью около $2370 \text{ м}^2/\text{г}$, демонстрируют сравнимые значения электросорбционной емкости по хлориду натрия.

В таблице 25 приведены значения емкостей «плотного» аэрогеля электрода из графен-содержащего мезопористого углерода в сравнении с литературными данными («легкий» пористый композиционный аэрогель не изучался, поскольку он не мог быть использован в процессах емкостной деионизации при динамических условиях).

Таблица 25. Электросорбционная емкость электродов из различных материалов в процессах ЕД и ЕМД. Раствор хлорида натрия концентрации 1000 мг/дм³

Образец	Емкость, мг/г	Емкость, мг/см ³	Ссылка
углеродный аэрогель на основе активированных волокон	14,2	5,7	[217]
аэрогель на основе многослойных углеродных нанотрубок и графена	24,5	1,0	[218]
порошок многослойных углеродных нанотрубок	17,5	–	[218]
порошок графена	12,0	–	[218]
«плотный» аэрогель	25,3	3,0	Данная работа
графен-содержащий мезопористый материал	14,6	5,3	

Полученные данные демонстрируют, что синтезированные в работе материалы и полученные из них электроды могут быть эффективны в процессах емкостной деионизации водных растворов, результаты электросорбционной емкости сравнимы с лучшими результатами, опубликованными в литературе. Удельные емкости на единицу объема рассчитаны с использованием значений плотности сухих образцов материалов, например, 0,41 мг/см³ – для аэрогеля в публикации [150]. Полученные результаты на синтезированных образцах демонстрируют результаты в несколько раз вышеописанных в статьях. В работе [124] опубликованы очень хорошие результаты по емкости нескольких типов композиционных материалов в процессе ЕМД с использованием раствора хлорида натрия с электропроводностью 100 мкСм/см, что соответствует примерно 50 мг/дм³, однако невозможно сравнивать эти данные с данными, приведенными в таблице 25, из-за сильной разности в электропроводности начальных растворов.

Полученные в работе новые графен-содержащие композиционные материалы, а именно, аэрогели и углеродные мезопористые структуры, могут также найти применение в других областях, учитывая, что такие гибридные материалы открывают большие перспективы для их использования и в вопросах энергетики, и защите окружающей среды [69].

3.4.4.4. Результаты моделирования процессов ЕМД

С использованием математической модели были получены зависимости относительных концентраций в процессах по электросорбционной очистке водных растворов от растворенной соли в динамических процессах ЕМД.

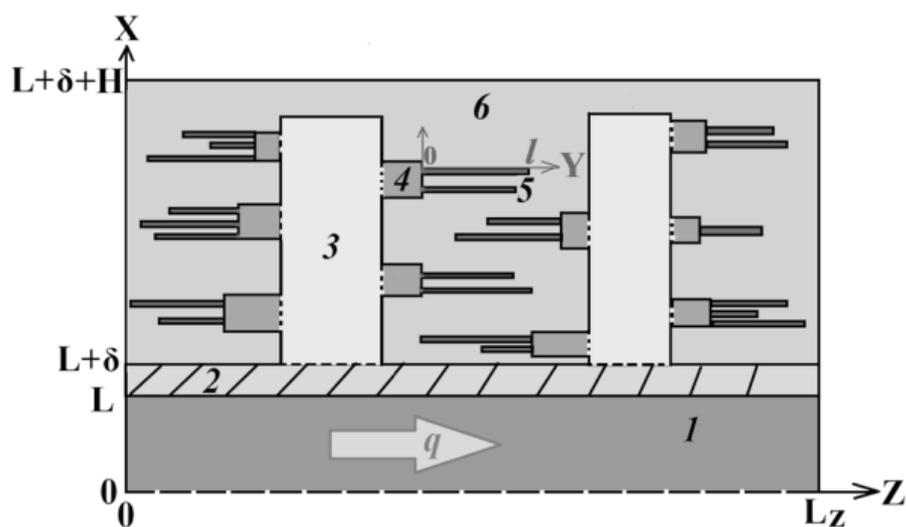


Рисунок 3.70. Схематическое изображение самого углеродного электрода: 1 – канал, 2 – мембрана, 3 – крупная пора; 4 – промежуточная пора; 5 – мелкая пора; 6 – скелет электрода [155]

Были сравнены результаты, полученные на основе математической модели, описанной в работе [155] с использованием схематического изображения электрода (рисунок 3.70), и экспериментально полученных нами данные. Сравнение экспериментальных данных и данных, полученных с использованием данной математической модели, показаны на рисунке 3.71.

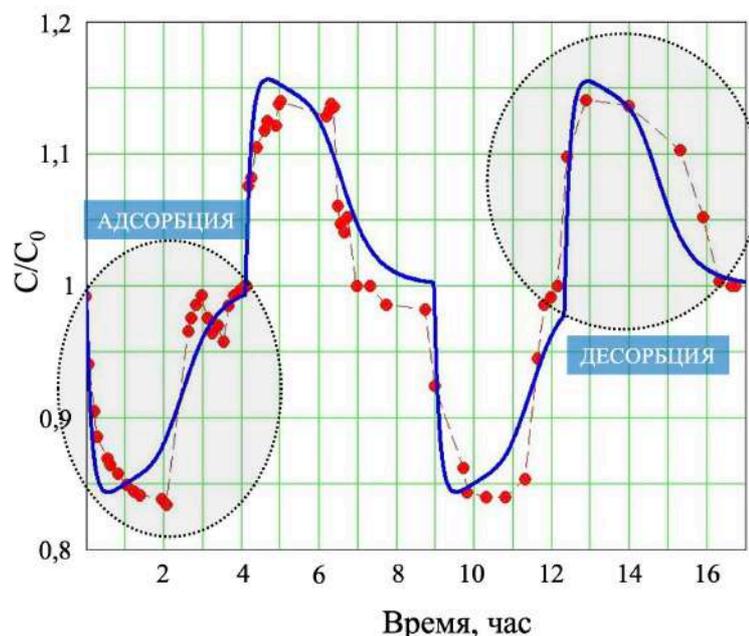


Рисунок 3.71. Экспериментально полученная кривая изображена точками на графике в сравнении с данными, полученными на основе математической модели (изображены сплошной). Зависимость относительной концентрации от времени протекания процесса. Длительность первой стадии адсорбции – 250 мин, первой стадии десорбции – 290 мин, второй стадии адсорбции – 200 мин, второй стадии десорбции – 270 мин [155]

Видно, что результаты моделирования хорошо описывают процесс для двух разных циклов и двух разных стадий – электроадсорбции и электродесорбции.

Таким образом, можем сделать вывод, что данной модели достаточно для учета структурных особенностей пор, если цель моделирования – предсказание характера изменения относительной концентрации в зависимости от времени протекания процесса.

Промежуточные заключения данного раздела

1. Были синтезированы аэрогели из восстановленного оксида графена и углеродных нанотрубок (с пористостью более 99% и плотностью не более 0,02 г/см³), которые позволили достичь рекордного значения электросорбционной емкости, равного 67 мг/г для статического режима.
2. Было показано, что основными ограничениями в динамике процесса деионизации являются процессы электродиффузионного переноса в объеме электродов из-за наличия микропор. Установлено, что в процессе емкостной мембранной деионизации работает лишь небольшая часть мезопор, расположенных на поверхности электродов, находящихся ближе всего к потоку.

Заключение

Углеродные материалы перспективны для решения многих актуальных научно-технических задач. При варьировании свойств углеродных материалов с использованием методик восстановления, окисления и дополнительных процессов активации поверхности, приводящих к увеличению удельной площади поверхности, могут быть найдены эффективные решения для многих сфер применения. Было рассмотрено использование углеродных материалов для извлечения радионуклидов, органических загрязнителей и емкостной деионизации водных растворов.

В работе было показано, что синтезированные углеродные материалы с высокими значениями удельной площади поверхности эффективны для очистки азотнокислых растворов от органических загрязнителей на примере трибутилфосфата, что делает их перспективными для очистки технологических растворов от экстрагента, а описанный процесс очистки поверхности от органического вещества с использованием температуры открывает возможность повторного использования разбавленных растворов и самих сорбирующих материалов.

Описанный в работе метод модификации углеродных материалов, приводящий к увеличению доли карбоксильных групп на поверхности, может использоваться и для активации материала, полученного из дешевого природного сырья. Данный метод позволяет значительно снизить стоимость высокоэффективных сорбентов для катионов радионуклидов. Благодаря использованию предложенного метода были получены рекордные значения по сорбционной емкости.

Углеродные аэрогели – чрезвычайно легкие материалы, обладающие плотностью, сравнимой с плотностью газов, и чрезвычайно большой пористостью, которая достигает более 99%. Углеродные аэрогели к тому же обладают и электропроводящими свойствами. Сочетание таких свойств делает возможным применение высокопористых углеродных материалов в новых областях, для которых раньше не находилось подходящих материалов. Была показана эффективность использования данного класса материалов в качестве объемных электродов для ячеек по емкостной деионизации воды. Стоит отметить, что этот метод считается одним из наиболее перспективных методов по опреснению воды на сегодняшний день с точки зрения энергозатрат. Была создана и экспериментально исследована электрохимическая ячейка, позволяющая изучать динамический процесс емкостной мембранной деионизации водных растворов. Данная ячейка может быть использована для очистки соленых растворов и трапных вод. Создана и апробирована математическая модель для описания процессов деионизации при применении углеродных аэрогелей с развитой структурой пор в качестве электродов, которая позволяет оценить перспективность материалов для процессов электросорбционной очистки. В настоящий момент совместно с Тамбовским государственным

технологическим университетом уже осуществляется внедрение разработанных высокопористых углеродных материалов и установок по емкостной мембранной деионизации в технологические процессы при решении вопросов очистки промышленных стоков и морской воды в компании АО «Газпромнефть».

Выводы

1. Разработаны методы активации углеродных прекурсоров (ВОГ, биочар) для получения материалов, сорбирующих органические вещества из азотнокислых растворов. Коэффициент распределения ТБФ в 0,5М HNO₃ для синтезированных материалов составили 22500±1400 и 22400±1500 мл/г для а-ВОГ и а-биочар соответственно. Сорбции катионов радионуклидов в этих условиях не наблюдается, что было показано на примере Am(III).
2. Предложена схема регенерации углеродных материалов после сорбции органических веществ.
3. Установлено, что окисление углеродных прекурсоров (а-ВОГ, а-биочар) персульфатом аммония позволяет получить материалы с высоким содержанием карбоксильных групп и высокими значениям удельной площади поверхности, при этом увеличение длительности окисления повышает степень окисленности итогового материала. Показано, что сорбция U(VI) на синтезированных материалах определяется степенью окисленности материала. Максимальная сорбционная емкость зафиксирована для образца оа-биочар_2 и составляет 7040±520 мкмоль/г. Показано, что основными функциональными группами, ответственными за сорбцию U(VI), являются карбоксильные группы.
4. Было показано, что сорбция катионов радионуклидов из модельного раствора, имитирующего природную воду, на синтезированных углеродных материалах увеличивается в следующей последовательности: Pu⁴⁺ > Am³⁺ > Ra²⁺ > NpO₂⁺ > Cs⁺.
5. Были синтезированы аэрогели из восстановленного оксида графена и углеродных нанотрубок (с пористостью более 99% и плотностью не более 0,02 г/см³), которые позволили достичь рекордного значения электросорбционной емкости, равного 67 мг/г для статического режима.
6. Было показано, что основными ограничениями в динамике процесса деионизации являются процессы электродиффузионного переноса в объеме электродов из-за наличия микропор. Установлено, что в процессе емкостной мембранной деионизации работает лишь небольшая часть мезопор, расположенных на поверхности электродов, находящихся ближе всего к потоку.

Список использованной литературы

1. Bianco A. et al. All in the graphene family - A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials // Carbon N Y. 2013. Vol. 65. P. 1–6.
2. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // Nature. 1991. Vol. 56–58. P. 744–752.
3. Oberlin A., Endo M., Koyama T. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition // J Cryst Growth. 1976. Vol. 32, № 3. P. 335–349.
4. Alemán J. et al. Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials (IUPAC recommendations 2007) // Pure and Applied Chemistry. 2007. Vol. 79, № 10. P. 1801–1829.
5. Brodie B.C. On the Atomic Weight of Graphite // Philos Trans R Soc Lond. 1859. Vol. 149. P. 249–259.
6. Staudenmaier L. Verfahren zur darstellung der graphitsäure // Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. 1898. Vol. 31, № 2. P. 1481–1487.
7. Staudenmaier L. Verfahren zur darstellung der graphitsäure // Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. 1899. Vol. 32, № 2. P. 1394–1399.
8. Nakajima T., Matsuo Y. Formation process and structure of graphite oxide // Carbon N Y. 1994. Vol. 32, № 3. P. 469–475.
9. Gao W. The chemistry of graphene oxide // Graphene Oxide: Reduction Recipes, Spectroscopy, and Applications. 2015. 61–95 p.
10. Hummers W.S., Offeman R.E. Preparation of Graphitic Oxide // J Am Chem Soc. 1958. Vol. 80, № 6. P. 1339.
11. Marcano D.C. et al. Improved Synthesis of Graphene Oxide // ACS Nano. 2010. Vol. 4, № 8. P. 4806–4814.
12. Pei S. et al. Green synthesis of graphene oxide by seconds timescale water electrolytic oxidation // Nat Commun. Springer US, 2018. Vol. 9, № 1. P. 145.
13. Tang L. et al. Bottom-up synthesis of large-scale graphene oxide nanosheets // J Mater Chem. 2012. Vol. 22, № 12. P. 5676–5683.
14. Dan Qu, Min Zheng, Peng Du, Yue Zhou, Ligong Zhang, Di Li, Huaqiao Tan, Zhao Zhao, Zhigang Xie and Z.S. Highly luminescent S, N co-doped graphene quantum dots with broad visible absorption bands for visible light photocatalyst // Nanoscale. 2013. Vol. 5. P. 12272–12277.
15. Shen J. et al. Fast and facile preparation of graphene oxide and reduced graphene oxide nanoplatelets // Chemistry of Materials. 2009. Vol. 21, № 15. P. 3514–3520.

16. Su C.Y. et al. Electrical and spectroscopic characterizations of ultra-large reduced graphene oxide monolayers // *Chemistry of Materials*. 2009. Vol. 21, № 23. P. 5674–5680.
17. Marcano D.C. et al. Correction to: Improved Synthesis of Graphene Oxide (*ACS Nano* (2010) 4: 8 (4806-4814) DOI: DOI: 10.1021/nn1006368) // *ACS Nano*. 2018. Vol. 12, № 2. P. 2078.
18. Sun L., Fugetsu B. Mass production of graphene oxide from expanded graphite // *Mater Lett.* Elsevier, 2013. Vol. 109. P. 207–210.
19. Eigler S. et al. Wet chemical synthesis of graphene // *Advanced Materials*. 2013. Vol. 25, № 26. P. 3583–3587.
20. Chen J. et al. High-yield preparation of graphene oxide from small graphite flakes via an improved Hummers method with a simple purification process // *Carbon N Y.* Elsevier Ltd, 2015. Vol. 81, № 1. P. 826–834.
21. Panwar V., Chattree A., Pal K. A new facile route for synthesizing of graphene oxide using mixture of sulfuric-nitric-phosphoric acids as intercalating agent // *Physica E Low Dimens Syst Nanostruct.* Elsevier, 2015. Vol. 73. P. 235–241.
22. Peng L. et al. An iron-based green approach to 1-h production of single-layer graphene oxide // *Nat Commun.* Nature Publishing Group, 2015. Vol. 6. P. 1–9.
23. Rosillo-Lopez M., Salzmann C.G. A simple and mild chemical oxidation route to high-purity nano-graphene oxide // *Carbon N Y.* Elsevier Ltd, 2016. Vol. 106. P. 56–63.
24. Yu H. et al. High-efficient Synthesis of Graphene Oxide Based on Improved Hummers Method // *Sci Rep.* 2016. Vol. 6, № October. P. 1–7.
25. Ranjan P. et al. A Low-Cost Non-explosive Synthesis of Graphene Oxide for Scalable Applications // *Sci Rep.* 2018. Vol. 8, № 1. P. 1–13.
26. Chandra S., Sahu S., Pramanik P. A novel synthesis of graphene by dichromate oxidation // *Materials Science & Engineering B.* Elsevier B.V., 2010. Vol. 167, № 3. P. 133–136.
27. Sohail M. et al. Modified and improved Hummer's synthesis of graphene oxide for capacitors applications // *Modern Electronic Materials.* Elsevier B.V., 2017. Vol. 3, № 3. P. 110–116.
28. Luo L. et al. Preparation of graphite oxide containing different oxygen-containing functional groups and the study of ammonia gas sensitivity // *Sensors.* 2018. Vol. 18, № 3745. P. 1–15.
29. Fan X. et al. Deoxygenation of exfoliated graphite oxide under alkaline conditions: a green route to graphene preparation // *Advanced Materials.* 2008. Vol. 20, № 23. P. 4490–4493.
30. Chen C. et al. Theoretical simulation of reduction mechanism of graphene oxide in sodium hydroxide solution // *Physical Chemistry Chemical Physics.* 2014. Vol. 16, № 25. P. 12858–12864.

31. Gao X., Jang J., Nagase S. Hydrazine and thermal reduction of graphene oxide: Reaction mechanisms, product structures, and reaction design // *Journal of Physical Chemistry C*. 2010. Vol. 114, № 2. P. 832–842.
32. Gudkov M. V. et al. Explosive Reduction of Graphite Oxide by Hydrazine Vapor at Room Temperature // *Doklady Physical Chemistry*. 2018. Vol. 478, № 1. P. 11–14.
33. Chua C.K., Pumera M. The reduction of graphene oxide with hydrazine: elucidating its reductive capability based on a reaction-model approach // *Chemical Communications*. Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 52, № 1. P. 72–75.
34. Akhavan O. The effect of heat treatment on formation of graphene thin films from graphene oxide nanosheets // *Carbon N Y*. Elsevier Ltd, 2010. Vol. 48, № 2. P. 509–519.
35. Zhu Y. et al. Microwave assisted exfoliation and reduction of graphite oxide for ultracapacitors // *Carbon N Y*. Elsevier Ltd, 2010. Vol. 48, № 7. P. 2118–2122.
36. Chen W., Yan L., Bangal P.R. Preparation of graphene by the rapid and mild thermal reduction of graphene oxide induced by microwaves // *Carbon N Y*. Elsevier Ltd, 2010. Vol. 48, № 4. P. 1146–1152.
37. Phukan P., Narzary R., Sahu P.P. A green approach to fast synthesis of reduced graphene oxide using alcohol for tuning semiconductor property // *Mater Sci Semicond Process*. Elsevier Ltd, 2019. Vol. 104, № June. P. 104670.
38. Huang H.H. et al. Structural Evolution of Hydrothermally Derived Reduced Graphene Oxide // *Sci Rep*. Springer US, 2018. Vol. 8, № 1. P. 2–10.
39. Guo H.L. et al. A green approach to the synthesis of graphene nanosheets // *ACS Nano*. 2009. Vol. 3, № 9. P. 2653–2659.
40. Liu H. et al. Glucose-Reduced Graphene Oxide with Excellent Biocompatibility and Photothermal Efficiency as well as Drug Loading // *Nanoscale Res Lett*. Nanoscale Research Letters, 2016. Vol. 11, № 1. P. 1–10.
41. Fernández-Merino M.J. et al. Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions // *Journal of Physical Chemistry C*. 2010. Vol. 114. P. 6426–6432.
42. Chua C.K., Pumera M. Chemical reduction of graphene oxide: A synthetic chemistry viewpoint // *Chem Soc Rev*. 2014. Vol. 43, № 1. P. 291–312.
43. Akhavan O. et al. The use of a glucose-reduced graphene oxide suspension for photothermal cancer therapy // *J Mater Chem*. 2012. Vol. 22, № 27. P. 13773–13781.
44. Gao J. et al. Environment-friendly method to produce graphene that employs vitamin C and amino acid // *Chemistry of Materials*. 2010. Vol. 22, № 7. P. 2213–2218.

45. Rodríguez-Reinoso F., Molina-Sabio M. Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview // *Carbon N Y*. 1992. Vol. 30, № 7. P. 1111–1118.
46. Radovic L.R. *Chemistry & Physics of Carbon*. 1st Edition / ed. Radovic L.R. Boca Raton: CRC Press, 2007. Vol. 30.
47. Walker P.L. Production of activated carbons: use of CO₂ versus H₂O as activating agent // *Carbon N Y*. 1996. Vol. 34, № 10. P. 1297–1299.
48. Bansal R.C., Vastola F.J., Walker P.L. Influence of hydrogen chemisorption on the subsequent chemisorption of oxygen on activated graphon // *Carbon N Y*. 1974. Vol. 12, № 3. P. 355–357.
49. Caturla F., Molina-Sabio M., Rodríguez-Reinoso F. Preparation of activated carbon by chemical activation with ZnCl₂ // *Carbon N Y*. 1991. Vol. 29, № 7. P. 999–1007.
50. Ma W. et al. Pore structures of fly ashes activated by Ca(OH)₂ and CaSO₄·2H₂O // *Cem Concr Res*. 1995. Vol. 25, № 2. P. 417–425.
51. Zhu Y. et al. Carbon-Based Supercapacitors Produced by Activation of Graphene // *Science* (1979). 2011. Vol. 332, № 6037. P. 1537–1541.
52. Raymundo-Piñero E. et al. KOH and NaOH activation mechanisms of multiwalled carbon nanotubes with different structural organisation // *Carbon N Y*. 2005. Vol. 43, № 4. P. 786–795.
53. Yoon S.-H. et al. KOH activation of carbon nanofibers // *Carbon N Y*. 2004. Vol. 42, № 8–9. P. 1723–1729.
54. Muniandy L. et al. The synthesis and characterization of high purity mixed microporous/mesoporous activated carbon from rice husk using chemical activation with NaOH and KOH // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2014. Vol. 197. P. 316–323.
55. Kistler S.S. Coherent expanded aerogels and jellies // *Nature*. 1931. Vol. 127, № 3211. P. 741.
56. Alié C. et al. Multigram scale synthesis and characterization of low-density silica xerogels // *J Non Cryst Solids*. 2006. Vol. 352, № 26–27. P. 2763–2771.
57. Finogeev D.A. et al. Development of FARICH detector for particle identification system at accelerators // *Physics of Particles and Nuclei*. 2018. Vol. 49, № 1. P. 30–32.
58. Balakhonov S. V. et al. Facile synthesis of vanadia aerogels with controlled V³⁺/V⁴⁺ ratio // *Mater Lett. Elsevier*, 2015. Vol. 156. P. 109–112.
59. Gavrilov A.I., Balakhonov S. V., Churagulov B.R. Synthesis and photocatalytic activity of anatase-based aerogels // *Inorganic Materials*. 2016. Vol. 52, № 12. P. 1240–1243.
60. Donthula S. et al. Shape Memory Superelastic Poly(isocyanurate-urethane) Aerogels (PIR-PUR) for Deployable Panels and Biomimetic Applications // *Chemistry of Materials*. 2017. Vol. 29, № 10. P. 4461–4477.

61. Cao A. et al. Super-compressible foamlike carbon nanotube films // *Science* (1979). 2005. Vol. 310, № 5752. P. 1307–1310.
62. Zou J. et al. Ultralight multiwalled carbon nanotube aerogel // *ACS Nano*. 2010. Vol. 4, № 12. P. 7293–7302.
63. Daniel P. H., Narayanan T. N., Jose M. R.-H. et al. Covalently bonded three-dimensional carbon nanotube solids via boron induced nanojunctions // *Solid State Science Leroy Eyring Center, Arizona University, Scientific Reports*. 2012. P. 2–363.
64. Xu Z., Gao C. Graphene chiral liquid crystals and macroscopic assembled fibres // *Nat Commun. Nature Publishing Group*, 2011. Vol. 2, № 1. P. 571–579.
65. Zhao Y. et al. A versatile, ultralight, nitrogen-doped graphene framework // *Angewandte Chemie - International Edition*. 2012. Vol. 51, № 45. P. 11371–11375.
66. Kim K.H., Oh Y., Islam M.F. Graphene coating makes carbon nanotube aerogels superelastic and resistant to fatigue // *Nat Nanotechnol. Nature Publishing Group*, 2012. Vol. 7, № 9. P. 562–566.
67. Sun H., Xu Z., Gao C. Multifunctional, ultra-flyweight, synergistically assembled carbon aerogels // *Advanced Materials*. 2013. Vol. 25, № 18. P. 2554–2560.
68. Wan W. et al. Graphene–carbon nanotube aerogel as an ultra-light, compressible and recyclable highly efficient absorbent for oil and dyes // *Environ Sci Nano*. 2016. Vol. 3, № 1. P. 107–113.
69. Fan W., Zhang L., Liu T. Graphene-Carbon Nanotube Hybrids for Energy and Environmental Applications // *Springer, Singapore*. 2017. P. 91–102.
70. Dasgupta A. et al. Covalent three-dimensional networks of graphene and carbon nanotubes: synthesis and environmental applications // *Nano Today. Elsevier Ltd*, 2017. Vol. 12. P. 116–135.
71. Romo-Herrera J.M. et al. Covalent 2D and 3D networks from 1D nanostructures: Designing new materials // *Nano Lett*. 2007. Vol. 7, № 3. P. 570–576.
72. Dimitrakakis G.K., Tylianakis E., Froudakis G.E. Pillared graphene: a new 3-D network nanostructure for enhanced hydrogen storage // *Nano Lett*. 2008. Vol. 8, № 10. P. 3166–3170.
73. Nardecchia S. et al. Three dimensional macroporous architectures and aerogels built of carbon nanotubes and/or graphene: Synthesis and applications // *Chem Soc Rev*. 2013. Vol. 42, № 2. P. 794–830.
74. Shen Y., Fang Q., Chen B. Environmental applications of three-dimensional graphene-based macrostructures: Adsorption, transformation, and detection // *Environ Sci Technol*. 2015. Vol. 49, № 1. P. 67–84.
75. Chabot V. et al. A review of graphene and graphene oxide sponge: Material synthesis and applications to energy and the environment // *Energy Environ Sci*. 2014. Vol. 7, № 5. P. 1564–1596.

76. Бекман И.Н. Радиохимия в 2 т. Т. 2 прикладная радиохимия и радиационная безопасность: учебник и практикум для вузов. Москва: ООО “Издательство Юрайт,” 2020. 386 p.
77. Anderson H.H., Larned B. Solvent extraction process for plutonium: pat. 746870 USA // US patent 2924506. United States, 1960. P. 1–7.
78. Naylor A., Eccles H. Tri-n-butyl phosphate - the universal solvent for the nuclear fuel cycle // International solvent extraction conference. 1988. Vol. 20, № 17. P. 31–36.
79. Clark A.E., Yang P., Shafer J.C. Coordination of Actinides and the Chemistry Behind Solvent Extraction // Experimental and Theoretical Approaches to Actinide Chemistry: From Fundamental Systems to Practical Applications. 2016. P. 237–282.
80. Wright A., Paviet-Hartmann P. Review of physical and chemical properties of tributyl phosphate/diluent/nitric acid systems // Sep Sci Technol. 2010. Vol. 45, № 12. P. 1753–1762.
81. Kumar S., Koganti S.B. Salt effect model for aqueous solubility of TBP in a 5 to 100% TBP/n-dodecane-nitric acid-water biphasic system at 298.2 K // Nucl Technol. 2000. Vol. 129, № 2. P. 279–283.
82. Davis W., Mrochek J., Judkins R.R. Thermodynamics of the two-phase system: water-uranyl nitrate-tributyl phosphate-Amsco 125-82 // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. 1970. Vol. 32, № 5. P. 1689–1702.
83. Geng Y. et al. The preparation of graphene foam by one-step reduction and air-drying for oil–water separation // J Solgel Sci Technol. Springer US, 2020. Vol. 94, № 2. P. 375–383.
84. Wang Y. et al. Superhydrophobic and superoleophilic porous reduced graphene oxide/polycarbonate monoliths for high-efficiency oil/water separation // J Hazard Mater. Elsevier B.V., 2018. Vol. 344. P. 849–856.
85. Nguyen D.D. et al. Superhydrophobic and superoleophilic properties of graphene-based sponges fabricated using a facile dip coating method // Energy Environ Sci. 2012. Vol. 5, № 7. P. 7908–7912.
86. Gupta S., He W. Da, Tai N.H. A comparative study on superhydrophobic sponges and their application as fluid channel for continuous separation of oils and organic solvents from water // Compos B Eng. Elsevier Ltd, 2016. Vol. 101. P. 99–106.
87. Dashairya L., Sahu A., Saha P. Stearic acid treated polypyrrole-encapsulated melamine formaldehyde superhydrophobic sponge for oil recovery // Adv Compos Hybrid Mater. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2019. Vol. 2, № 1. P. 70–82.
88. Tan I.A.W., Ahmad A.L., Hameed B.H. Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies // J Hazard Mater. 2008. Vol. 154, № 1–3. P. 337–346.

89. Toyoda M., Inagaki M. Sorption and recovery of heavy oils by using exfoliated graphite // *Spill Science and Technology Bulletin*. 2003. Vol. 8, № 5–6. P. 467–474.
90. Zhang S. et al. Adsorption of Aromatic Compounds by Carbonaceous Adsorbents: A Comparative Study on Granular Activated Carbon, Activated Carbon Fiber and Carbon Nanotubes // *Environ Sci Technol*. 2010. Vol. 12, № 864. P. 1–10.
91. Liang H.W. et al. Macroscopic-scale template synthesis of robust carbonaceous nanofiber hydrogels and aerogels and their applications // *Angewandte Chemie - International Edition*. 2012. Vol. 51, № 21. P. 5101–5105.
92. Gui X. et al. Carbon nanotube sponges // *Advanced Materials*. 2010. Vol. 22, № 5. P. 617–621.
93. Zhang P., Wang Y., Zhang D. Removal of Nd(III), Sr(II), and Rb(I) Ions from Aqueous Solution by Thiocalixarene-Functionalized Graphene Oxide Composite as an Adsorbent // *J Chem Eng Data*. 2016. Vol. 61, № 10. P. 3679–3691.
94. Sitko R. et al. Adsorption of divalent metal ions from aqueous solutions using graphene oxide // *Dalton Transactions*. 2013. Vol. 42, № 16. P. 5682–5689.
95. Chen X. et al. Adsorption of heavy metals by graphene oxide/cellulose hydrogel prepared from NaOH/urea aqueous solution // *Materials*. 2016. Vol. 9, № 582. P. 1–15.
96. Romanchuk A.Y. et al. Graphene oxide for effective radionuclide removal // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2013. Vol. 15. P. 2321–2327.
97. Lujanienė G. et al. Sorption of radionuclides and metals to graphene oxide and magnetic graphene oxide // *J Radioanal Nucl Chem*. 2016. Vol. 307, № 3. P. 2267–2275.
98. Zhu H., Xu X., Zhong X. Adsorption of Co(II) on graphene oxides from aqueous solution // *Pol J Environ Stud*. 2016. Vol. 25, № 6. P. 2675–2682.
99. Li Z. et al. Uranium(VI) adsorption on graphene oxide nanosheets from aqueous solutions // *Chemical Engineering Journal*. Elsevier B.V., 2012. Vol. 210. P. 539–546.
100. Entani S. et al. Effective adsorption and collection of cesium from aqueous solution using graphene oxide grown on porous alumina // *Jpn J Appl Phys*. 2018. Vol. 57, № 4. P. 1–4.
101. Tan L. et al. Effect of water chemistries on adsorption of Cs(I) onto graphene oxide investigated by batch and modeling techniques // *Chemical Engineering Journal*. Elsevier B.V., 2016. Vol. 292. P. 92–97.
102. Kaewmee P. et al. Effective removal of cesium by pristine graphene oxide: performance, characterizations and mechanisms // *RSC Adv*. Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 7, № 61. P. 38747–38756.
103. Wang X. et al. Application of graphene oxides and graphene oxide-based nanomaterials in radionuclide removal from aqueous solutions // *Sci Bull (Beijing)*. Science China Press, 2016. Vol. 61, № 20. P. 1583–1593.

104. Romanchuk A.Y. et al. Cs(I) and Sr(II) Sorption onto Graphene Oxide // Solvent Extraction and Ion Exchange. Taylor & Francis, 2016. Vol. 34, № 7. P. 594–602.
105. Xie Y. et al. Surface Complexation Modeling of Eu(III) and U(VI) Interactions with Graphene Oxide // Environ Sci Technol. 2016. Vol. 50, № 4. P. 1821–1827.
106. Mohamud H. et al. Selective sorption of uranium from aqueous solution by graphene oxide-modified materials // J Radioanal Nucl Chem. Springer Netherlands, 2018. Vol. 316, № 2. P. 839–848.
107. Zhao G. et al. Few-layered graphene oxide nanosheets as superior sorbents for heavy metal ion pollution management // Environ Sci Technol. 2011. Vol. 45, № 24. P. 10454–10462.
108. Murphy R.J., Lenhart J.J., Honeyman B.D. The sorption of thorium (IV) and uranium (VI) to hematite in the presence of natural organic matter // Colloids Surf A Physicochem Eng Asp. 1999. Vol. 157, № 1–3. P. 47–62.
109. Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids // J Am Chem Soc. 1916. Vol. 252, № 38. P. 2221–2295.
110. Freundlich H. Über die Adsorption in Lösungen // Zeitschrift für Physikalische Chemie. 1907. Vol. 57U, № 1. P. 385–470.
111. Zhao G. et al. Preconcentration of U(VI) ions on few-layered graphene oxide nanosheets from aqueous solutions // Dalton Transactions. 2012. Vol. 41, № 20. P. 6182–6188.
112. Kuzenkova A.S. et al. New insights into the mechanism of graphene oxide and radionuclide interaction // Carbon N Y. Elsevier Ltd, 2020. Vol. 158. P. 291–302.
113. Boulanger N. et al. Enhanced Sorption of Radionuclides by Defect-Rich Graphene Oxide // ACS Appl Mater Interfaces. 2020. Vol. 12, № 40. P. 45122–45135.
114. Boulanger N. et al. High Surface Area “3D Graphene Oxide” for Enhanced Sorption of Radionuclides // Adv Mater Interfaces. 2022. Vol. 9, № 18.
115. Yu S. et al. Sorption of radionuclides from aqueous systems onto graphene oxide-based materials: a review // Inorg Chem Front. Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 2, № 7. P. 593–612.
116. Ding C. et al. Determination of chemical affinity of graphene oxide nanosheets with radionuclides investigated by macroscopic, spectroscopic and modeling techniques // Dalton Transactions. 2014. Vol. 43, № 10. P. 3888–3896.
117. Chen Z. et al. Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition // Nat Mater. Nature Publishing Group, 2011. Vol. 10, № 6. P. 424–428.
118. Xu Y. et al. Self-Assembled Graphene Hydrogel via a One-Step Hydrothermal Process // ACS Nano. Vol. 4, № 7. P. 4324–4330.

119. Вольфович Ю.М. Емкостная Деионизация Воды (Обзор) // *Электрохимия*. 2020. Vol. 56, № 1. P. 20–55.
120. Suss M.E. et al. Water desalination via capacitive deionization: what is it and what can we expect from it? // *Energy Environ Sci*. 2015. Vol. 8. P. 1–58.
121. Liu Y. et al. Review on carbon-based composite materials for capacitive deionization // *RSC Adv. Royal Society of Chemistry*, 2015. Vol. 5, № 20. P. 15205–15225.
122. Wang C. et al. SC. Elsevier Ltd, 2017.
123. Sui Z. et al. Green synthesis of carbon nanotube–graphene hybrid aerogels and their use as versatile agents for water purification // *J Mater Chem*. 2012. Vol. 22, № 18. P. 8767.
124. Zhu G. et al. Design and fabrication of graphene/carbon nanotubes/activated carbon hybrid and its application for capacitive deionization // *RSC Adv*. 2016. Vol. 6, № 7. P. 5817–5823.
125. Johnson A.M., Newman J. Desalting by Means of Porous Carbon Electrodes // *J Electrochem Soc*. 1971. Vol. 118, № 3. P. 510–517.
126. Oren Y., Soffer A. Water desalting by means of electrochemical parametric pumping I. The equilibrium properties of a batch unit cell // *J Appl Electrochem*. 1983. Vol. 13, № 4. P. 473–487.
127. Blair J.W., Murphy G.W. Electrochemical Demineralization of Water with Porous Electrodes of Large Surface Area // *SALINE WATER CONVERSION*. 1960. P. 206–223.
128. Arnold B.B., Murphy G.W. Studies on the electrochemistry of carbon and chemically-modified carbon surfaces // *Journal of Physical Chemistry*. 1961. Vol. 65, № 1. P. 135–138.
129. Murphy G.W., Caudle D.D. Mathematical theory of electrochemical demineralization in flowing systems // *Electrochim Acta*. 1967. Vol. 12, № 12. P. 1655–1664.
130. Grahame D.C. The electrical double layer and the theory of electrocapillarity // *Chem Rev*. 1947. Vol. 41, № 3. P. 441–501.
131. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. *Электрохимия* // Москва, “Химия” “КолосС.” 2006. 672 p.
132. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. *Коллоидная химия*. 2004.
133. Helmholtz H. Ueber einige Gesetze der Vertheilung elektrischer Ströme in körperlichen Leitern mit Anwendung auf die thierisch-elektrischen Versuche // *Annalen der Physik und Chemie* (in German). 1853. Vol. 165, № 6. P. 353–377.
134. Gouy M. Sur la constitution de la charge électrique à la surface d’un electrolyte // *Journal De Physique*. 1910. Vol. 9, № 1. P. 457–468.
135. D.L.Chapman. LI. A contribution to the theory of electrocapillarity // *Philosophical Magazine*. 1913. Vol. 25, № 148. P. 475–481.
136. Stern O. Zur Theorie der Elektrolytischen Doppelschicht // *Zeitschrift für Elektrochemie*. 1924. Vol. 30, № 21–22. P. 508–516.

137. Bockris J.O.M., Devanathan M.A. V, Muller K. On the structure of charged interfaces // Proc R Soc Lond A Math Phys Sci. 1963. Vol. 274, № 1356. P. 55–79.
138. Soffer A., Folman M. The electrical double layer of high surface porous carbon electrode // J Electroanal Chem Interfacial Electrochem. 1972. Vol. 38, № 1. P. 25–43.
139. Oren Y. Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment - past, present and future (a review) // Desalination. 2008. Vol. 228, № 1–3. P. 10–29.
140. Avraham E. et al. Limitations of charge efficiency in capacitive deionization. II. On the behavior of CDI cells comprising two activated carbon electrodes // J Electrochem Soc. 2009. Vol. 156, № 10. P. 157–162.
141. Farmer J.C. et al. The Use of Capacitive Deionization with Carbon Aerogel Electrodes to Remove Inorganic Contaminants from Water. 1995.
142. Farmer J.C. et al. Capacitive deionization of NaCl and NaNO₃ solutions with carbon aerogel electrodes // J Electrochem Soc. 1996. Vol. 143, № 1. P. 159–169.
143. Farmer J.C. et al. Electrosorption of chromium ions on carbon aerogel electrodes as a means of remediating ground water // Energy and Fuels. 1997. Vol. 11. P. 337–347.
144. Yan C., Zou L., Short R. Single-walled carbon nanotubes and polyaniline composites for capacitive deionization // Desalination. Elsevier B.V., 2012. Vol. 290. P. 125–129.
145. Li H. et al. Electrosorptive desalination by carbon nanotubes and nanofibres electrodes and ion-exchange membranes // Water Res. Elsevier Ltd, 2008. Vol. 42. P. 4923–4928.
146. Zhao R. et al. Time-dependent ion selectivity in capacitive charging of porous electrodes // J Colloid Interface Sci. Elsevier Inc., 2012. Vol. 384. P. 38–44.
147. Anderson M.A., Cudero A.L., Palma J. Capacitive deionization as an electrochemical means of saving energy and delivering clean water. Comparison to present desalination practices: Will it compete? // Electrochim Acta. Elsevier Ltd, 2010. Vol. 55. P. 3845–3856.
148. Demirer O.N. et al. Energetic performance optimization of a capacitive deionization system operating with transient cycles and brackish water // Desalination. Elsevier B.V., 2013. Vol. 314. P. 130–138.
149. Rasines G. et al. Electrochemical response of carbon aerogel electrodes in saline water // Journal of Electroanalytical Chemistry. Elsevier B.V., 2012. Vol. 671. P. 92–98.
150. Marmanis D. et al. Electrochemical desalination of NaCl solutions by electrosorption on nanoporous carbon aerogel electrodes // Global NEST Journal. 2014. Vol. 16, № 4. P. 609–615.
151. Radtke M., Rettenmayr M., Ignaszak A. Ion Dynamics at Carbon-Grafted-Polypyrrole Electrode-Electrolyte Interfaces: Study on Charge Carrier Mobility and Ion Co-Adsorption in Liquid and Hydrogel Electrolytes by Electrochemical, Gravimetric, and Computational Methods // Journal of Physical Chemistry C. 2018. Vol. 122, № 4. P. 1890–1902.

152. Yang K.L. et al. Electrosorption of ions from aqueous solutions by carbon aerogel: An electrical double-layer model // *Langmuir*. 2001. Vol. 17, № 6. P. 1961–1969.
153. Perez C.A.R. et al. Macro Analysis of the Electro-Adsorption Process in Low Concentration NaCl Solutions for Water Desalination Applications // *J Electrochem Soc*. 2013. Vol. 160, № 3. P. E13–E21.
154. Tikhonov N.A. Mathematical modeling of solution deionization by sorption on aerogel electrodes // *J Math Chem*. Springer International Publishing, 2018. Vol. 56, № 4. P. 1–13.
155. Tikhonov N.A. et al. Modeling the process of capacitive deionization of solutions at supposing complex structure of the pores of the electrodes // *J Math Chem*. Springer International Publishing, 2021. Vol. 59, № 4. P. 1054–1067.
156. Melezhyk A. V, Tkachev A.G. Synthesis of graphene nanoplatelets from peroxosulfate graphite intercalation compounds // *NANOSYSTEMS: PHYSICS, CHEMISTRY, MATHEMATICS*. 2014. Vol. 5, № 2. P. 294–306.
157. Ali I. et al. High-Speed and High-Capacity Removal of Methyl Orange and Malachite Green in Water Using Newly Developed Mesoporous Carbon: Kinetic and Isotherm Studies // *ACS Omega*. 2019. Vol. 4, № 21. P. 19293–19306.
158. Klechikov A.G. et al. Hydrogen storage in bulk graphene-related materials // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2015. Vol. 210. P. 46–51.
159. Klechikov A. et al. Hydrogen storage in high surface area graphene scaffolds // *Chemical Communications*. 2015. Vol. 51, № 83. P. 15280–15283.
160. Iakunkov A. et al. Activated graphene as a material for supercapacitor electrodes: Effects of surface area, pore size distribution and hydrophilicity // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2019. Vol. 21, № 32. P. 17901–17912.
161. K.S.W.Sing et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems - with special reference to the determination of surface area and porosity // *Pure and Applied Chemistry*. 1985. Vol. 57, № 4. P. 603–619.
162. Brunauer S. et al. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases // *J Am Chem Soc*. 1940. Vol. 62, № 7. P. 1723–1732.
163. Lastoskie C., Gubbins K.E., Quirke N. Pore size distribution analysis of microporous carbons: A density functional theory approach // *Journal of Physical Chemistry*. 1993. Vol. 97, № 18. P. 4786–4796.
164. Seaton N.A., Walton J.P.R.B., Quirke N. A new analysis method for the determination of the pore size distribution of porous carbons from nitrogen adsorption measurements // *Carbon N Y*. 1989. Vol. 27, № 6. P. 853–861.

165. Saha D. et al. Micro-/mesoporous carbons for controlled release of antipyrine and indomethacin // RSC Adv. Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 5, № 30. P. 23699–23707.
166. Brusko V. et al. Unraveling the infrared spectrum of graphene oxide // Carbon N Y. 2024. Vol. 229. P. 119507.
167. Rao S.V.S. et al. Removal of n-Tributyl Phosphate from Synthetic Intermediate Level Waste // Sep Sci Technol. 1996. Vol. 31, № 7. P. 1011–1017.
168. Stankovich S. et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide // Carbon N Y. 2007. Vol. 45, № 7. P. 1558–1565.
169. Rahman R.O.A. et al. Overview on Recent Trends and Developments in Radioactive Liquid Waste Treatment Part 1: Sorption/Ion Exchange Technique // International Journal of Environmental Engineering Science. 2011. Vol. 2, № 1. P. 1–16.
170. Pei S., Cheng H.M. The reduction of graphene oxide // Carbon N Y. Elsevier Ltd, 2012. Vol. 50, № 9. P. 3210–3228.
171. Tung V.C. et al. High-throughput solution processing of large-scale graphene // Nat Nanotechnol. 2009. Vol. 4, № 1. P. 25–29.
172. Rabchinskii M.K. et al. Facile reduction of graphene oxide suspensions and films using glass wafers // Sci Rep. 2018. Vol. 8, № 1. P. 1–11.
173. Kumar P. V. et al. Scalable enhancement of graphene oxide properties by thermally driven phase transformation // Nat Chem. Nature Publishing Group, 2014. Vol. 6, № 2. P. 151–158.
174. Yan J.A., Xian L., Chou M.Y. Structural and electronic properties of oxidized graphene // Phys Rev Lett. 2009. Vol. 103, № 8. P. 1–4.
175. Zhu C. et al. Reducing sugar: New functional molecules for the green synthesis of graphene nanosheets // ACS Nano. 2010. Vol. 4, № 4. P. 2429–2437.
176. Pimenta M.A. et al. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy // Physical Chemistry Chemical Physics. 2007. Vol. 9, № 11. P. 1276–1291.
177. L. A. G. Aylmore, J. P. Quirk. Swelling of Clay-Water Systems // Nature. Micro. Soc, 1959. Vol. 183. P. 1752–1753.
178. Romanchuk A.Y. et al. Graphene oxide for effective radionuclide removal // Physical Chemistry Chemical Physics. 2013. Vol. 15, № 7. P. 2321–2327.
179. Milford M.H., Jackson M.L. Specific surface determination of expansible layer silicates // Science (1979). 1962. Vol. 135, № 3507. P. 929–930.
180. Otowa T., Nojima Y., Miyazaki T. Development of KOH activated high surface area carbon and its application to drinking water purification // Carbon N Y. Elsevier Science Ltd, 1997. Vol. 35, № 9. P. 1315–1319.

181. Klechikov A. et al. Hydrogen storage in high surface area graphene scaffolds // *Chemical Communications*. Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 51, № 83. P. 15280–15283.
182. Iakunkov A. et al. Activated graphene as a material for supercapacitor electrodes: Effects of surface area, pore size distribution and hydrophilicity // *Physical Chemistry Chemical Physics*. Royal Society of Chemistry, 2019. Vol. 21, № 32. P. 17901–17912.
183. H.P. Boehm et al. Surface Properties of Extremely Thin Graphite Lamellae. 1962. 73–80 p.
184. Montes-Navajas P. et al. Surface area measurement of graphene oxide in aqueous solutions // *Langmuir*. 2013. Vol. 29, № 44. P. 13443–13448.
185. Li Z. et al. Uranium(VI) adsorption on graphene oxide nanosheets from aqueous solutions // *Chemical Engineering Journal*. 2012. Vol. 210. P. 539–546.
186. Kuzenkova A.S. et al. New insights into the mechanism of graphene oxide and radionuclide interaction // *Carbon N Y*. Elsevier Ltd, 2020. Vol. 158. P. 291–302.
187. Boulanger N. et al. Enhanced Sorption of Radionuclides by Defect-Rich Graphene Oxide // *ACS Appl Mater Interfaces*. American Chemical Society, 2020. Vol. 12, № 40. P. 45122–45135.
188. Datsyuk V. et al. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes // *Carbon N Y*. 2008. Vol. 46, № 6. P. 833–840.
189. Guedidi H. et al. The effects of the surface oxidation of activated carbon, the solution pH and the temperature on adsorption of ibuprofen // *Carbon N Y*. 2013. Vol. 54. P. 432–443.
190. Khannanov A. et al. Oxidatively modified carbon as efficient material for removing radionuclides from water // *Carbon N Y*. Elsevier Ltd, 2017. Vol. 115. P. 394–401.
191. Boulanger N. et al. High Surface Area “3D Graphene Oxide” for Enhanced Sorption of Radionuclides // *Adv Mater Interfaces*. John Wiley and Sons Inc, 2022. Vol. 9, № 18.
192. Amirov R.R. et al. Analysis of competitive binding of several metal cations by graphene oxide reveals the quantity and spatial distribution of carboxyl groups on its surface // *Physical Chemistry Chemical Physics*. Royal Society of Chemistry, 2018. Vol. 20, № 4. P. 2320–2329.
193. Amirov R.R. et al. Chemistry of graphene oxide. Reactions with transition metal cations // *Carbon N Y*. Elsevier Ltd, 2017. Vol. 116. P. 356–365.
194. Tamás Szabó et al. Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides // *Chemistry of Materials*. 2006. Vol. 18. P. 2740–2749.
195. Lerf A. et al. Structure of Graphite Oxide Revisited // *Journal of Physical Chemistry B*. 1998. Vol. 102. P. 4477–4482.
196. Kuzenkova A.S. et al. New insights into the mechanism of graphene oxide and radionuclide interaction // *Carbon N Y*. Elsevier Ltd, 2020. Vol. 158. P. 291–302.
197. Boulanger N. et al. Enhanced Sorption of Radionuclides by Defect-Rich Graphene Oxide // *ACS Appl Mater Interfaces*. American Chemical Society, 2020. Vol. 12, № 40. P. 45122–45135.

198. Chen S. et al. Adsorption of uranium (VI) from aqueous solution using a novel graphene oxide-activated carbon felt composite // *J Environ Radioact*. 2013. Vol. 126. P. 253–258.
199. Sharma M. et al. Selective removal of uranium from an aqueous solution of mixed radionuclides of uranium, cesium, and strontium via a viable recyclable GO@chitosan based magnetic nanocomposite // *Mater Today Commun*. Elsevier Ltd, 2022. Vol. 32.
200. Boulanger N. et al. Enhanced Sorption of Radionuclides by Defect-Rich Graphene Oxide // *ACS Appl Mater Interfaces*. American Chemical Society, 2020. Vol. 12, № 40. P. 45122–45135.
201. Mishra V. et al. Study on Sorption Characteristics of Uranium onto Biochar Derived from Eucalyptus Wood // *Water Air Soil Pollut*. Springer International Publishing, 2017. Vol. 228, № 8.
202. Mellah A., Chegrouche S., Barkat M. The removal of uranium(VI) from aqueous solutions onto activated carbon: Kinetic and thermodynamic investigations // *J Colloid Interface Sci*. Academic Press Inc., 2006. Vol. 296, № 2. P. 434–441.
203. Fafous I.I., Dawoud J.N. Uranium (VI) sorption by multiwalled carbon nanotubes from aqueous solution // *Appl Surf Sci*. Elsevier B.V., 2012. Vol. 259. P. 433–440.
204. Schierz A., Zänker H. Aqueous suspensions of carbon nanotubes: Surface oxidation, colloidal stability and uranium sorption // *Environmental Pollution*. Elsevier Ltd, 2009. Vol. 157, № 4. P. 1088–1094.
205. Kim J.H. et al. Removal of uranium(VI) from aqueous solutions by nanoporous carbon and its chelating polymer composite // *J Radioanal Nucl Chem*. 2010. Vol. 286, № 1. P. 129–133.
206. Humelnicu D., Dinu M.V., Drăgan E.S. Adsorption characteristics of UO_2^{2+} and Th^{4+} ions from simulated radioactive solutions onto chitosan/clinoptilolite sorbents // *J Hazard Mater*. 2011. Vol. 185, № 1. P. 447–455.
207. Ma J. et al. Efficient removal of U(VI) in acidic environment with spent coffee grounds derived hydrogel // *J Hazard Mater*. Elsevier B.V., 2022. Vol. 426.
208. Ilton E.S., Bagus P.S. XPS determination of uranium oxidation states // *Surface and Interface Analysis*. 2011. Vol. 43, № 13. P. 1549–1560.
209. Pérez-Conesa S. et al. A hydrated ion model of $[UO_2]^{2+}$ in water: Structure, dynamics, and spectroscopy from classical molecular dynamics // *Journal of Chemical Physics*. American Institute of Physics Inc., 2016. Vol. 145, № 22.
210. Бахия Т. et al. Способ получения электропроводящего гидрофильного аэрогеля на основе композита из графена и углеродных нанотрубок. 2017. № Заявка на патент РФ 2017135559.
211. Yuan W., Li B., Li L. A green synthetic approach to graphene nanosheets for hydrogen adsorption // *Appl Surf Sci*. 2011. Vol. 257, № 23. P. 10183–10187.

212. CN102674315B. Graphene-carbon nanotube composite all-carbon ultra-light elastic aerogel and preparation method thereof. 2012.
213. Xu Z., Sun H., Gao C. Perspective: Graphene aerogel goes to superelasticity and ultraflyweight // *APL Mater.* 2013. Vol. 1, № 3. P. 7–10.
214. Voiry D. et al. High-quality graphene via microwave reduction of solution-exfoliated graphene oxide // *Science (1979)*. 2016. Vol. 353, № 6306. P. 1413–1416.
215. Yin F. et al. Self-assembly of mildly reduced graphene oxide monolayer for enhanced Raman scattering // *J Solid State Chem.* Elsevier, 2016. Vol. 237. P. 57–63.
216. Tokmachev M.G., Tikhonov N.A. Simulation of capacitive deionization accounting the change of Stern layer thickness // *J Math Chem.* Springer International Publishing, 2019. Vol. 57, № 10. P. 2169–2181.
217. Marmanis D. et al. Electrochemical desalination of NaCl solutions by electrosorption on nanoporous carbon aerogel electrodes // *Global NEST Journal.* 2014. Vol. 16, № 4. P. 609–615.
218. Sui Z. et al. Green synthesis of carbon nanotube–graphene hybrid aerogels and their use as versatile agents for water purification // *J Mater Chem.* 2012. Vol. 22, № 18. P. 8767.



ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
«ГАЗПРОМНЕФТЬ - ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИННОВАЦИИ»
(ООО «ГАЗПРОМНЕФТЬ – ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИННОВАЦИИ»)

По месту требования

Адрес для корреспонденции:
дорога в Каменку, дом 74, литера А, часть помещения 1-н,
ком.344, муниципальный округ Коломяги,
Санкт-Петербург, Российская Федерация, 197350
ОГРН 1207500161843 ИНН 7814783579 КПП 781401001
Тел. +7(812)449-49-07
e-mail: grpri@gazprom-neft.ru

№ _____
от _____
На № _____

АКТ
об использовании результатов
кандидатской диссертационной работы
БАХИЯ ТАМУНЫ

Настоящим документом подтверждаем, что результаты диссертационной работы Бахия Тамуны «Углеродные материалы для сорбции и электросорбции из водных растворов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук, действительно использовались при разработке установки по электросорбционной очистке водных растворов, при тестировании высокопористых углеродных сорбентов в качестве электродного материала в рамках НИР по Договору №ГПИ-23/08000/00140/Р от 23.06.2023 г. ««Разработка технических решений по применению углеродных материалов АО «Газпромнефть-ОНПЗ» для очистки промышленных стоков и опреснения морской воды»» (Бахия Тамуна – исполнитель проекта).

С уважением,
Заместитель генерального директора
по НИОКР ООО «Газпромнефть-
Промышленные инновации»



К.А. Овчинников



ООО «ГАЗПРОМНЕФТЬ -
ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИННОВАЦИИ»

Благодарности

Автор выражает огромную благодарность своим научным руководителям: Степану Николаевичу Калмыкову, Руслану Хажсетовичу Хамизову, а также Анне Юрьевне Романчук, за безграничную поддержку, вдохновение и наставничество в мире науки. Вы являетесь для автора маяками в этом бушующем океане под названием «наука».

Автор выражает благодарность профессору Александру Талызину и его научной группе, Маслакову Константину Игоревичу (РФЭС), Неволину Юрию Михайловичу (ТГА, РФА), Козлову Даниилу Андреевичу (РЭМ, РФА), Торопову Андрею Сергеевичу (МС-ИСП), Аверину Алексею Александровичу (КР-спектроскопия), Крот Анне Дмитриевне (ИК-спектроскопия), Тригубу Александру Леонидовичу (EXAFS) за помощь в проведении экспериментальных исследований и обработке результатов

Отдельную благодарность автор выражает Петрову Владимиру Геннадиевичу, Егоровой Байирте Владимировне, Власовой Ирине Энгельсовне, Кузенковой Анастасии Сергеевне, Семенковой Анне Сергеевне, Плаховой Татьяне Вячеславовне за полезные обсуждения, сильную моральную поддержку и жизненные наставления.

Коллективу «Научно-производственного предприятия «Радий»» за веру в силы автора даже в самом начале пути к диссертации, всестороннюю поддержку и уютные вечерние совещания о науке: Конову Магомету Абубекировичу, Бавижеву Мухамеду Данильевичу, Фокиной Ольге Владимировне, Власовских Наталье Сергеевне, Смирнову Александру Анатольевичу и Сеню Василию Васильевичу.

Коллективу Тамбовского государственного технологического университета за помощь во внедрении разработанных высокопористых углеродных материалов и установок по емкостной мембранной деионизации.

Автор выражает свою благодарность Горбуновой Юлии Германовне, Игорю Александровичу Преснякову, Евгению Алексеевичу Гудилину, Александру Павловичу Новикову, Марии Григорьевне Чернышевой, а также официальным оппонентам: Милютину Виталию Витальевичу, Димиеву Айрату Маратовичу, Капитановой Олесе Олеговне за внимательное рецензирование работы и ценные правки.

Отдельная благодарность друзьям: Марии Володиной, Кате Матазовой, Любе Замуруевой, Анжелике Федотовой, Маше Евсюниной, Маше Вацадзе, Зауру Бавижеву, Мадине Каде, Андрею Тихонову, Снежане Тихоновой, Дане Козлову, Жене Анохину, Толе Морозову, Леше Леонтьеву за лучшие студенческие и аспирантские годы, долгие интересные разговоры и настоящие эмоции и дружбу, которые помогли не отступить.

Конечно же, огромная благодарность семье, очень большой, но очень дружной, за то, что верит в автора с самого ее рождения!