



ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СВОЙСТВ ГРАФЕНА В НАРОДНОМ ХОЗЯЙСТВЕ

¹Рахмонов Турдимухаммад Тухтаматович

²Камилов Шерзод Хашимович

¹Ташкентский университет прикладных исследований.

²Ташкентский Государственный университет.

<https://doi.org/10.5281/zenodo.14905453>

Аннотация. В настоящей статье приведены и анализированы известные в литературе информации о свойствах графена и его использовании в разработке новых способов применения в различных областях народного хозяйства. При этом отмечено, что, в будущем эти новые свойства графена будут использованы при создании новых методов в различных областях производства.

Ключевые слова. Народное хозяйство, графен, структуры углерода, свойства графена, нейтральный электрический заряд, электронные свойства графена, алмаз, графит, фуллерен, нанотрубка, оксид графена, энергетическая сеть, антикоррозионные покрытия, производство графена.

1 Графен превратили в эффективный контейнер для удобрений.

Новый день - новое применение легендарного графена. На этот раз австралийские учёные использовали чудо-материал на садовом участке: он оказался весьма эффективным "контейнером" для удобрения. Новый день - новое применение легендарного графена. Напомним, что это фактически лист из атомов углерода, связанных вместе в одно полотно. Такая двумерная форма углерода ценится многими учёными за свою гибкость, прочность и высокую электропроводность. Материал уже используется в космосе.





Медицине и гибкой электронике. На этот раз исследователи из Аделаидского университета (Австралия) решили использовать чудо-материал на садовом участке. Оказалось, что графен благодаря длинному списку своих полезных свойств может стать эффективным "контейнером" для удобрений. По словам разработчиков, важнейшее свойство материала в том, что он способен медленно высвобождать в почву необходимые для растений питательные вещества. Специалисты работали с оксидом графена - соединением углерода, кислорода и водорода. Так, учёные заполняли листы оксида графена цинком и медью. Поясним, что оксид графена обладает высокой плотностью заряда, благодаря чему он способен связываться с большим количеством ионов питательных веществ, в которых нуждаются растения. А прочность оксида графена помогает сохранить сами удобрения и уберечь их от повреждений, которые могут возникнуть во время транспортировки. По словам специалистов, проблема сохранности удобрений, состоящих из гранул, - важнейшая проблема для производителей. Но самое главное, благодаря способности графеновых "контейнеров" медленно высвобождать содержимое, удобрения будут поступать в почву практически "по расписанию". По словам профессора Майка Маклохлина (Mike McLaughlin), именно то, что графен может выпускать удобрения медленно, является для сельского хозяйства ключевым фактором. На сегодняшний день многие удобрения, доступные на рынке, высвобождают весь свой "полезный груз" в течение 12-24 часов. Причём такие сроки могут совершенно не совпадать с тем периодом, когда растения действительно нуждаются в них. По мнению экспертов, иногда необходимо слегка отсрочить "выход" удобрений. "Когда вы сеете урожай, семенам необходимо некоторое время, чтобы прорасти и вырасти, так что фактически растение не сразу нуждается в питательных веществах" объясняет Маклохлин. Он отмечает, что возможность заложить некоторую "отсрочку" высвобождения удобрений в почву (на 10-30 дней, в зависимости от разновидности семян и состояния окружающей среды), вероятно, поможет растениям получить большее количество питательных веществ. В своих экспериментах учёные, как уже отмечалось выше, заполнили листы оксида графена цинком и медью, а затем разместили полученные "контейнеры" рядом с зерном пшеницы. Как и положено, в исследованиях была контрольная группа с использованием обыкновенных растворимых удобрений. В течение первого дня наблюдался ожидаемый первоначальный всплеск выхода питательных веществ. Между тем графеновые "ёмкости" сохранили в себе больше удобрений. По итогу пшеница, выращенная рядом с новыми "контейнерами" для удобрения, "насыщалась" большим количеством цинка и меди. "Наше исследование показало: внедрение цинка и меди в листы оксида графена оказалось эффективным способом снабжения растений микроэлементами. Это также повысило прочность гранулированных удобрений, что лучше для транспортировки", - говорит Маклохлин. Несмотря на очевидные плюсы нового применения графена, у некоторых учёных "графеновые" удобрения вызывают опасение с точки зрения экологии. Могут ли они навредить? Авторы работы уверяют, что все опасения беспочвенны. Причина в том, что структура графена относительно схожа со структурой органического углерода, который уже присутствует там. Более того, есть даже вероятность того, что графен может быть полезным сам по себе, поскольку может расщепляться в другой вид питательных веществ. Графен не особо отличается от органических веществ почвы, говорит Маклохлин. Изучение деградации графена в окружающей среде показало, что он может превращаться в гуминовые кислоты. Они считаются очень полезными в сельском хозяйстве, добавляет учёный. В будущем специалисты намерены провести ещё ряд исследований "графеновых" удобрений, чтобы изучить то, как они работают с микронутриентами, например, фосфатом и азотом. Кроме того, они хотят доработать поверхностные свойства графена, чтобы тот смог ещё медленнее выпускать удобрения в почву.

Графеновая гонка. Как графен может изменить нашу жизнь? 2021 год был объявлен в России Годом науки и технологий, а месяц июнь, согласно календарному плану Года, посвящен новым производственным технологиям и материалам. Сегодня мы поговорим об одном из таких новых перспективных материалов - графене. Графен - самый тонкий материал из когда-либо обнаруженных. Впервые он был выделен в начале нулевых, а в 2010 году выпускникам МФТИ, сотрудиникам



Манчестерского университета Андрею Гейму и Константину Новоселову за это открытие присудили Нобелевскую премию по физике. Есть много идей, как можно применить этот тонкий и чрезвычайно прочный материал, о котором так много говорят в последние годы.



Слой углерода толщиной в один атом. Толщина графена составляет всего один атом - это самый тонкий материал в мире, его можно назвать двумерным объектом. Представьте обычный грифель карандаша, которым вы пишете - он состоит из нескольких миллионов слоев графена, и, по сути, графит в карандаше - это уложенные друг на друга слои графена. Поэтому каждый из нас хотя бы раз в жизни держал графен в руках. Материал был обнаружен Геймом и Новоселовым, когда они изучали проводимость графита. Приклеив скотч к куску графита, ученым удалось получить один слой графена. Идея отделить слой графена от графита с помощью скотча пришла к ученым спонтанно. Скотч, с помощью которого образцы графита готовят для работы на сканирующем туннельном микроскопе, после процедуры обычно отправляется в мусорное ведро. Однако Новоселов и Гейм решили найти куску скотча с остатками тонкого слоя материала другое применение - за это впоследствии их в шутку окрестили *garbage scientists* (мусорные ученые).



В возможность отделить один слой никто не верил. Семьдесят лет назад Лев Ландау и Рудольф Пайерлс доказали, что таких материалов существовать не может: силы взаимодействия между атомами должны смять их в гармошку или свернуть в трубочку, пишет *Forbes*. Однако графен оказался исключением из этого правила.



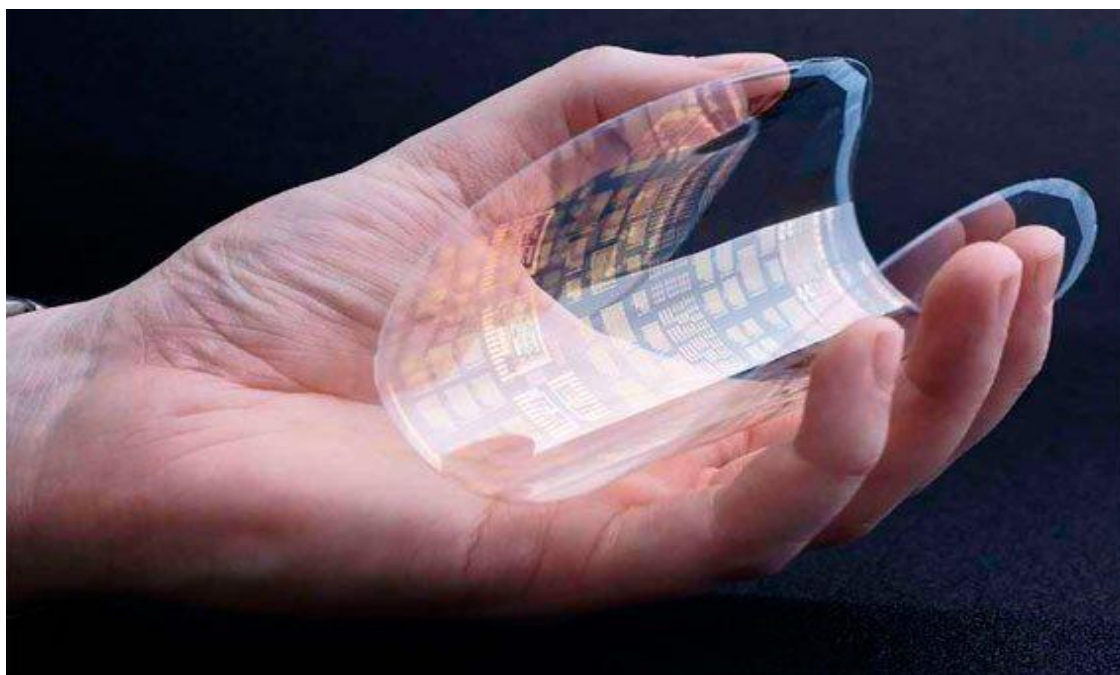
Практическое применение. Графену приписывают множество самых разнообразных практических применений. Его возможно использовать для создания имплантат для мозга, он может применяться в системе охлаждения для спутников, графен можно превратить в сверхпроводник; полезен он и в быту: например, в качестве краски для волос. Уже сегодня графен применяется в электронике, медицине: работы по нейророботике и биосенсорам ведутся с 2008 года - но, когда графеновую биоэлектронику начнут массово применять на практике, пока трудно сказать. Этот материал особо ценится за его прочность и упругость. А еще графен очень прозрачный: его прозрачность составляет 97. «Сейчас есть много идей о том, как можно применять графен. Были идеи, что получится его использовать в качестве транзистора, как замена элементной базы современной электроники. Но это, насколько я знаю, не пошло, и теперь пытаются использовать его упругие свойства. Если сравнить атомарный слой углерода (чем по своей сути графен и является) и атомарный слой, скажем, алюминия, то мы увидим, что жесткость графена будет как минимум в десять раз выше. Так как графен одноатомный, то он спокойно пропускает свет, то есть вы видите через него всё. С другой стороны, он достаточно прочный, чтобы обеспечить необходимую защиту от каких-то механических воздействий. Поэтому графен можно применять как прозрачный, но прочный экран для предохранения жидкокристаллических дисплеев, например. Его прочность может быть полезной для создания гибких небьющихся экранов, городских строений и др., возможно, он станет будущим строительным материалом для космических кораблей, общественного транспорта и т.д.», рассказывал в интервью «Научной России» заместитель директора Института теоретической физики им. Л.Д. Ландау РАН Игорь Бурмистров. Некоторые эксперты считают, что графен даже может спровоцировать новый скачок в развитии человеческой цивилизации. Кремниевая эра скоро закончится, говорят ученые, ведь кремневая элементная база, на которой создается современная техника, уже подходит к своему технологическому и физическому пределу, и в этом смысле графен может стать отличной альтернативой. Использование графена в электронике поможет создать более мощные компьютеры и системы. В мире его уже используют для создания гибких мобильных телефонов. В свое время освоение металлов кардинально изменило жизнь людей - ту же судьбу пророчат графену, называя его самым загадочным и многообещающим новым материалом будущего, который способен произвести революцию в энергетике. Графен дает возможность получать энергию совершенно новым способом. Этот материал обладает возможностью пропускать позитивно заряженные атомы водорода, при том, что он непроницаем для других газов, в том числе и для самого водорода. Это открывает перед учеными невероятные перспективы по созданию топливных элементов на основе водорода. Так, например, можно будет собирать в таких элементах водород из воздуха, а затем получать с помощью графена электричество и воду, практически не порождая никаких отходов.





В прошлом году физики из США показали, что графен можно использовать для сбора энергии: он способен вырабатывать энергию с помощью окружающей среды. Учеными из Университета Арканзаса была разработана схема, способная улавливать тепловое движение графена и преобразовывать его в электрический ток. «Энергосберегающая схема, основанная на графене, может быть встроена в чип для обеспечения чистой, безграничной, низковольтной энергии для небольших устройств или датчиков», - отметил Пол Тибадо, профессор физики, участвовавший в эксперименте. Графен может быть использован для создания квантовых компьютеров, благодаря этому материалу такие компьютеры могут стать компактнее. У графена могут быть и более общедоступные применения, например, в дизайне одежды. Вещи из графена, легкие и плотные, уже сегодня можно найти на мировых рынках.

Графеновое будущее. Разработки на основе графена уже близки к массовому внедрению в экономику, считает член-корреспондент РАН, научный руководитель Корпоративного энергетического университета Евгений Аметистов. При этом в графеновой гонке Россия отнюдь не лидирует, и наши технологии далеки от совершенства. В рамках программы финансирования науки (2014-2020 гг.) Евросоюз выделил один миллиард евро на запуск производства графена в промышленных масштабах. Проект объединяет 23 страны и 142 научно-исследовательских коллективов и промышленных партнёров. Не так давно, в 2015 году, в Манчестере открылся Национальный графеновый институт, строительство которого финансировали Европейский фонд регионального развития и правительство Великобритании. Однако более половины мировых публикаций и заявок на патенты в области графена сегодня принадлежит Китаю, где действует так называемый Инновационный альянс графеновой промышленности. А как обстоят дела в России? По числу исследований графена Россия сегодня находится на 14-м месте в мире, пишет российский деловой еженедельник «Эксперт». Причем процент российских научных публикаций по теме графена падает, отмечает издание: в 2000-е годы он составлял 5,6, а в 2021 - только 2,3. Исследованиями графена в России занимаются свыше 30 организаций, среди них различные институты Российской академии наук, МГУ им. М.В. Ломоносова, предприятия ГК «Роскомос», частные фирмы. В нашей стране есть свой Институт графена, на базе которого впервые в России была создана установка полупромышленного типа для производства чистого (почти 100) графена.



«Сейчас идет своеобразная графеновая гонка. Наши позиции изначально были очень хорошими, поскольку традиционно Россия сильна в плане фундаментальной физики. Конечно, мы немного упустили тот момент, когда мир рванул вперед», - рассказывал директор центра фотоники и двумерных материалов МФТИ Валентин Волков на Международной конференции по двумерным материалам в г. Сочи. Уже сегодня в России графеновые и графеноподобные материалы применяют для повышения ударной прочности экспериментальных образцов карбидокремниевой брони для ударных вертолетов и военных шлемов, при производстве солнечных панелей, используют в составе литий-ионных аккумуляторов и т.д.

Графен может вставлять метки rfid в пищу. Графен - чрезвычайно тонкий и крепкий материал, а также отличный проводник тепла и электричества, является антибактериальным и может даже отслеживать рак. А теперь, человек может употреблять его вместе с пищей. Лаборатория Университета Rice продемонстрировала способ прикрепления графена на продукты питания, такие как хлеб и картофель, а также такие материалы, как картон и ткань, где он мог бы действовать как метка RFID.



В своих исследованиях, команда Университета Rice использует новый вид этого материала, который называют лазерным графеном (LIG). Как следует из названия, метод его производства заключается в использовании лазера для нагрева поверхности материала для создания шелушащейся, пенистой формы графена. Теперь исследователям удалось применить эту технику для целого ряда материалов. Наряду с такими материалами, как картон, бумага, ткань, пробка и уголь, исследователи обнаружили, что данный метод может работать с такими продуктами, как хлеб, картофель и кокосы. Ключ, кажется, представляет собой органический полимер, известный как лигнин, который присутствует во всех этих материалах, а также позволяет сушеной древесине образовывать графен. Так в чем смысл графена в вашей еде? По мнению исследователей, Rice, эти графеновые соединения являются проводниками, что позволяет RFID-меткам и датчикам напрямую встраиваться в продукты питания, сообщая вам историю продукта или предупреждая о потенциальном загрязнении или наличии микроорганизмов. «Возможно, в будущем на всей пище будет крошечная RFID-метка, которая даст вам информацию о том, где был этот продукт, сколько времени он хранился, о стране и городе происхождения, а также о пути, который требуется, чтобы добраться до вашего стола», - говорят исследователи. «Все, что можно было бы разместить не на отдельной этикетке, а на самой еде».

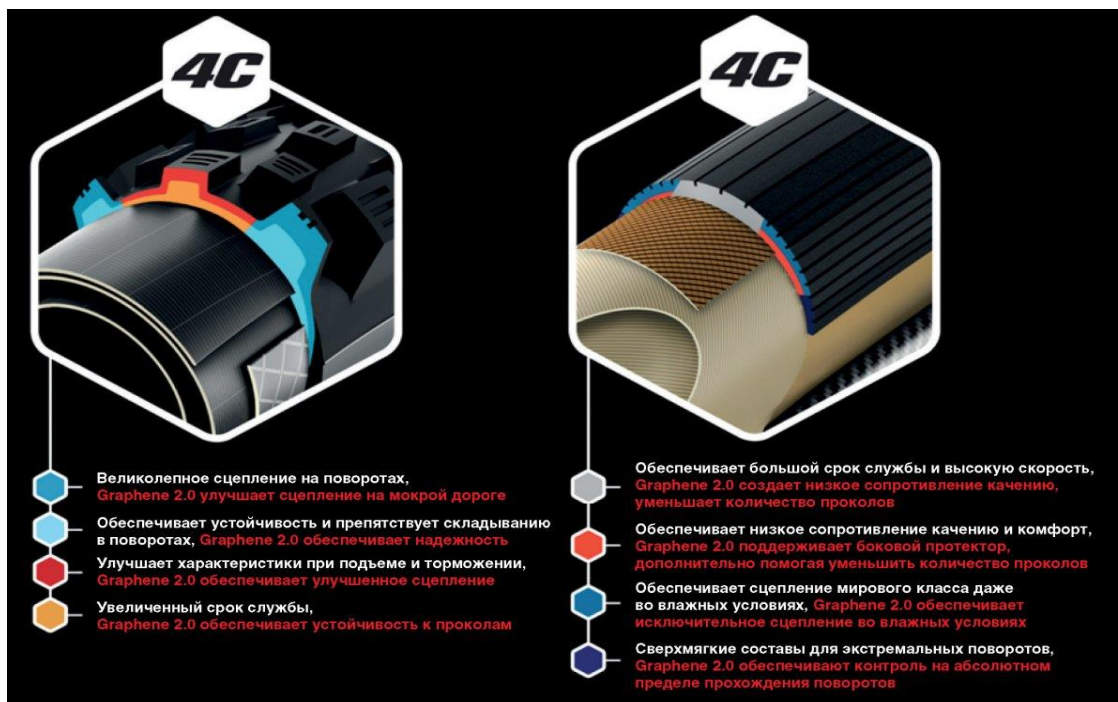




В Telegram распространяется сообщение о том, что Хэбэйский педагогический университет науки и технологий подал патентную заявку на технологию производства кормов для насекомых с добавлением оксида графена. В тексте сказано, что такими насекомыми в будущем планируют кормить людей для того, чтобы те стали восприимчивыми к волнам 5G. Это не так. Патент, о котором идет речь, действительно существует. Он был подан в 2018 году и описывает технологию создания кормов для насекомых на основе оксида графена. Вещество разбавляют в воде, а после добавляют туда кукурузную муку, дрожжи и прочие ингредиенты. Поэтому сказать, что кормить насекомых буду исключительно оксидом графена, нельзя. Его используют исключительно для создания питательной среды при производстве корма. Производят ли такой корм сейчас, неизвестно. В китайских СМИ нет упоминаний об использовании оксида графена таким образом. В 2021 году на китайской познавательной платформе zhihu.com вышла статья, в которой описывались способы применения оксида графена в сельском хозяйстве. Создания корма для насекомых среди них не было. Более того, нигде в патенте не говорилось о том, что насекомыми будут в обязательном порядке кормить людей. Подобные утверждения распространяют конспирологи. На самом деле питание теми или иными продуктами - вопрос личного выбора человека, и навязывать что-либо здесь никто не вправе. Таким образом, распространяемое сообщение о том, что насекомых будут кормить оксидом графена, чтобы потом скормить их людям, - неправда. В патенте сказано, что на основе оксида графена будут лишь создавать питательную среду для производства кормов.

Графен - реальность и прогнозы: перспективные применения. Перспективы использования графена не ограничиваются энергетикой и электроникой, о чем было рассказано во 2 части статьи. Рассмотрим некоторые наиболее привлекательные или малоизвестные применения графена, его производных и композиционных материалов на их основе.

Промышленность. Появление легких малогабаритных и мощных Li-ионных батарей и суперконденсаторов с большой емкостью инициировало серьезные повороты в производстве автотранспорта с бензиновым и дизельным топливом к созданию и переходу на массовый электрический транспорт. Это затронуло не только легковые автомашины, но и грузовой транспорт, а также легкий персональный транспорт типа велосипедов, скутеров, сигвэев, самокатов и т.д. Начало широкому распространению электрического транспорта положила компания «Тесла» И. Маска, которая начиная с 2008 года сегодня не только выпускает около 1 млн легковых электроавто 4-х типов в год на двух предприятиях (в Fremont, California, США и Gigafactory Shanghai, КНР), но и подготовила к запуску серию грузовых электрических автомобилей типа Tesla Semi, Cybertruck. Важно отметить, что компания производит также Li-ионные батареи для своих автомобилей, а также солнечные преобразователи и накопители электрической энергии Powerwall, Powerpack and Solar Roof, которые можно использовать также для домашнего хозяйства и бизнеса. И это соответствует философии компании: чистый транспорт и производство чистой энергии. Недорогие электрический транспорт и батареи, производство возобновляемой энергии и ее хранение - все это существует по отдельности, но объединенное вместе дает поразительный эффект. Практически все автомобильные гиганты начали также разработку и выпуск своих моделей электрических автомобилей. Требования к батареям с различными материалами в качестве электродов и электролита: долговременная стабильность, устойчивость к окружающей среде, себестоимость изготовления, дефекты материалов и т.д. В работах [1-5] проведен анализ использования графена и оксида графена в виде специально разработанной бумаги в качестве среды с высокой электропроводностью для повышения электрохимической производительности батарей и суперконденсаторов, в частности, для гибкой электроники. Наряду с литий-ионными батареями продолжаются исследования других типов плоских графеновых электродов на основе натрий-ионных композиций, литий-серных, алюминий-ионных, работающих как в водных, так и безводных электролитах. Введение графена в углеродные волокна дает возможность получить высокие механические характеристики при минимальном весе для ряда продуктов.



Структура шины для велосипеда с использованием графена.

Поскольку графен и его производные не содержат галогенов, их можно рассматривать в качестве добавок в эффективные экологичные огнестойкие полимерные материалы. Защитный эффект основан на снижении доли превращения горючего материала в опасную газообразную форму за счет формирования защитного барьера из обугленного материала, который уменьшает приток топлива, тепла и кислорода. При этом высокая удельная поверхность графеновых материалов позволяет им адсорбировать летучие компоненты, поддерживающие горение, а наличие карбоксильных, гидроксильных и эпоксидных групп в графене и особенно в оксиде графена позволяет также поглощать часть тепла на отщепление этих групп, тем самым охлаждая полимерную подложку. За счет этого также снижается доля токсичных материалов, выделяемых при горении. Образующаяся трехмерная структура при горении полимерного материала с указанными наполнителями препятствует капельному течению горящего материала, то есть распространению огня. Особенно эффективны добавки графена и его производных в малых количествах в перспективные огнезащитные материалы на основе неорганических наноматериалов. Необходимо решить проблему равномерного перемешивания графеновых материалов в полимерной матрице, а также предотвратить образование в ней конгломератов из графена, особенно при высоких температурах. Еще одно важное перспективное направление по использованию материалов на основе графена связано с высокой электропроводностью углеродных нанотрубок (CNT) и, возможно, графеновых чешуек, очищенных и специальным образом выровненных. Их использование позволит создать проводники, которые заменят ныне широко используемые медные провода в различных приложениях в электротехнике: электромоторах, генераторах, соленоидах и трансформаторах. Более легкие и компактные приборы на основе графена открывают новую эру в электротранспорте за счет применения легких мощных электродвигателей и накопителей электроэнергии (батарей и суперконденсаторов с графеном). Высокотемпературная сверхпроводимость графеновых материалов при особых условиях обеспечит минимальные потери электроэнергии при генерации, передаче, хранении и использовании огромных количеств энергии.

Фильтры, очистка воды. Нехватка чистой воды для потребления вызывает необходимость очистки имеющейся воды от механических примесей, растворенных солей и в том числе биоочистке от микроорганизмов (вирусов, бактерий и простейших одноклеточных организмов). Традиционно дезинфекция воды проводится с помощью хлорирования, что небезопасно для здоровья из-за



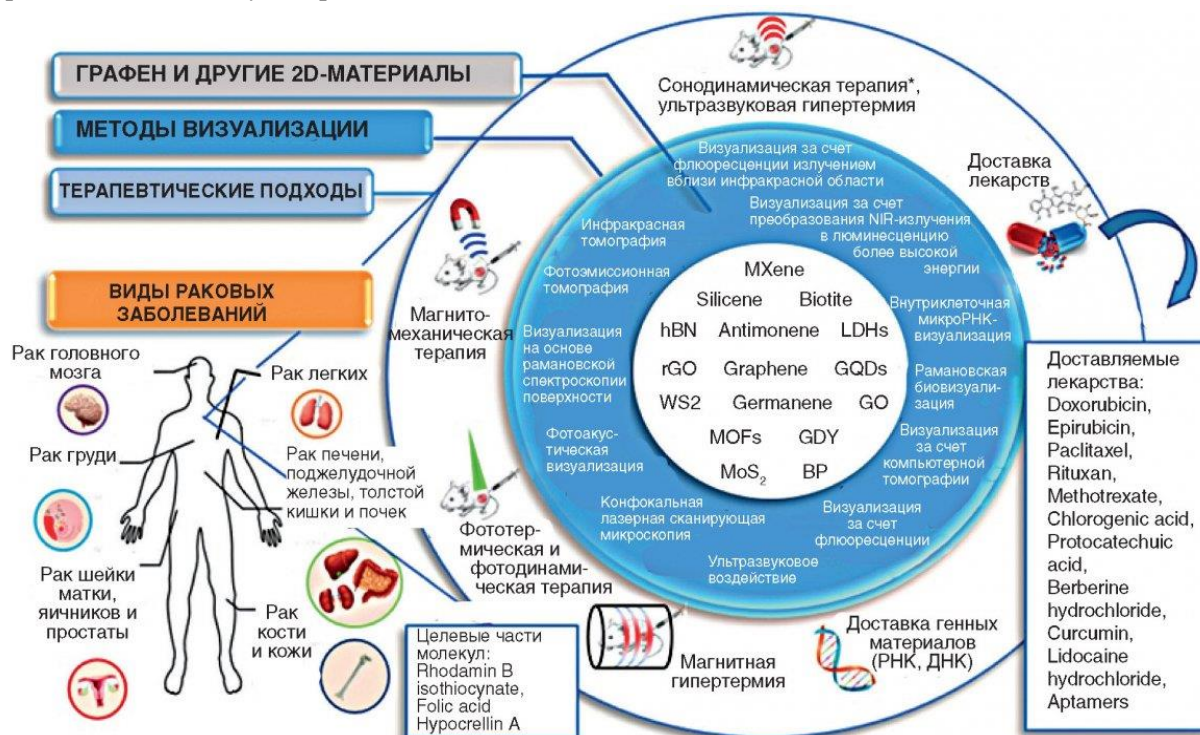
появления канцерогенных и мутагенных продуктов. По той же причине метод озонирования также непригоден для обеззараживания воды, тем более он более затратный по сравнению с хлорированием. УФ-облучение дает временный эффект, поскольку после удаления излучения возобновляется рост бактерий. Поэтому проблема дезинфекции загрязненной воды новыми методами, безопасными для окружающей среды и для здоровья человека, остается актуальной. Решение может быть найдено за счет использования фото катализа, в котором активное вещество, например, TiO_2 , под действием солнечного света создает активные формы кислорода - мощные окислители. Они способны дезактивировать практически все микроорганизмы в воде. Двоокись титана наиболее распространенный катализатор из-за низкой стоимости, не токсичности, высокой эффективности и долговременной фото стабильности. TiO_2 материал с уникальными свойствами существует в нескольких кристаллических формах: стабильный Rutile и метастабильные Anatase и Brookite. Последние две формы при повышении температуры переходят в Rutile, их стабильность зависит также от размера частиц - чем меньше размер, тем устойчивее состояние. Поскольку образование окислителей происходит под действием УФ-излучения, доля которого в солнечном спектре всего 4, были найдены катализаторы, работающие в видимом спектре. Под действием света в полупроводнике образуется пара «электрон-дырка», которая на поверхности катализатора образует окислители: электрон расщепляет молекулу кислорода и создает O «дырка» взаимодействует с молекулой воды и создает OH . При этом необходимо принимать меры против рекомбинации образующихся пар «электрон-дырка». Катализаторы, работающие при видимом свете, получают за счет легирования, например, TiO_2 с помощью Pt или Ag. Много работ посвящено легированию TiO_2 несколькими элементами одновременно: B-Ni, Fe-Cd, а также красителями (TPPN). Композитные катализаторы на основе TiO_2 с равномерно распределенными по объему частицами CdS успешно работают при видимом излучении, при котором пара «электрон-дырка» образуется в CdS, электроны переходят в TiO_2 , где и образуют активные окислители. Эффективность дезактивации таких катализаторов оценивают в 99,9 для некоторых типов бактерий за 10 минут. Аналогичные результаты были получены с парами CeO_2/TiO_2 , SnO_2/TiO_2 , ZnO/TiO_2 , $CdSe/ZnS-TiO_2$. Хорошие перспективы в качестве фотокатализатора у графена, который обеспечивает высокую подвижность носителей заряда в реакциях фото катализа. Так, для TiO_2 нужно УФ-излучение, а при добавлении графена реакции фото катализа происходят при видимом свете и дезактивации подвергается больше число микроорганизмов. Также улучшаются бактерицидные свойства фотокатализаторов GO- TiO_2 -Ag с использованием листов оксида графена GO, TiO_2 и наночастиц Ag. Еще более высокие характеристики были получены при использовании листов оксида графена GO после его сульфатации и превращения в SGO, на которых в дальнейшем выращивался слой нано стержней ZnO и добавлялись наночастицы Ag. Графен и его производные использовались в качестве добавок в композитных фотокатализаторах типа GO/Ag_3PO_4 , GO/CdS , RGO/Bi_2MoO_6 , In_2S_3 . Улучшение бактерицидных свойств таких катализаторов обусловлено высокой удельной поверхностью, что обеспечивает легкую абсорбцию большего количества клеток бактерий, а также высокой электронной проводимостью, которая способствует разделению зарядов и их перемещению. В работах [2-6] предложен способ опреснения морской воды материала на основе графена, в котором некоторые углеродные связи заменены ацетиловыми. Этот новый материал получил название графин (Graphyne). Он способен пропускать через себя воду с эффективностью в сто раз выше, чем традиционные мембранные фильтры, и задерживает 100 ионов солей, которые имеются в морской воде. Фильтры для очистки воды разделяются на 4 категории:- микрофильтры (МФ) имеют мембраны с порами 1-0,1 мкм для отделения крупных частиц типа коллоидов, макромолекул, бактерий);- ультрафильтры (УФ) с порами 0,1-0,01 мкм задерживают вирусы и тяжелые макромолекулы и позволяют воде и растворенным легким макромолекулам проходить сквозь мембраны;- нано фильтры (НФ) с порами 0,1-0,001 мкм задерживают двухвалентные ионы и пропускают одновалентные; - фильтры обратного осмоса (ОФ) используют мембраны < 0,001 мкм, работают при высоком давлении и задерживают практически все загрязнения, обеспечивая 100 чистой



воду. Для изготовления мембран используют различные полимеры: Polyethylene Glycol (PEG), Polysulfone membrane (PSf) и Polyvinyl Pyrrolidone (PVP) - для воды; Cellulose Acetate (CA) в сочетании с углеродными нано трубками, Cellulose Triacetate (CTA) подобраны для ультратонкой очистки и для разделения газов из-за их стойкости, биосовместимости и экономичности. Одна из важных проблем при использовании мембранных фильтров - это борьба с обрастанием, при котором на поверхности мембран и в их порах оседают макромолекулы (полисахариды, протеины), коллоиды, микроорганизмы (бактерии и вирусы) и соли. Обрастание приводит к снижению потока фильтруемой среды и уменьшению срока жизни фильтров. Можно определиться с типами обрастания и предложить для каждого из них свои методы устранения. Так, отложение минеральных солей кальция и магния ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaCO_3 , CaSO_4) связано с перенасыщением раствора на поверхности мембран. Коллоидные отложения образуются из окислов и гидроксидов железа и тяжелых металлов, кремния, а также органических коллоидов (протеинов). Органические отложения формируются из растворенных в воде органических материалов, таких как продукты жизнедеятельности микробов, гумус, полисахариды и протеины. Биообрастания фильтров связаны с осаждением на фильтрах микроорганизмов (грибки, бактерии, вирусы и внеклеточные материалы типа протеинов, липидов, и т. д.) из-за их высокой адгезии к материалу фильтра и последующего роста в благоприятной для развития среде. Методы борьбы с обрастаниями включают традиционные способы очистки типа смывания противотоком, химической очистки мембран кислотами, каустической содой, гипохлоритом, ультразвуковой обработкой, а также перспективными методами, предотвращающими обрастание мембран. Наиболее перспективными считаются способы модификации поверхности мембран различными добавками, как, например, хитозан, крахмал, FeCl_3 , а также оксидом графена, углеродными нано трубками, наночастицами оксидов металлов (ZnO , SiO_2 , TiO_2 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, Al_2O_3 , CaCO_3), цеолитом, серебром. Гибридные материалы, включающие наночастицы серебра с оксидом графена, наночастиц меди, показали также высокую антимикробную активность. Графеновые материалы разрушают мембраны клеток вирусов и препятствуют разрастанию колоний вирусов за счет окисления протеинов, нейтрализации энзимов. Хотя точный механизм воздействия графена и его производных на вирусы пока неизвестен. Наибольший антибактериальный эффект получается при сочетании графена и его производных с металлами и их оксидами в виде композитных материалов, например, Cu-GO, Ag-GO. Уникальные свойства имеют мембраны с использованием наночастиц TiO_2 , которые служат в качестве фотокатализатора при разрушении органических загрязнений в воде и препятствуют обрастанию мембран. Дополнительное легирование наноматериалов с TiO_2 некоторыми элементами типа N, Pd позволяет использовать не только УФ-часть солнечного спектра, но и его видимую часть. Гибридные материалы с наночастицами ZnO широко применяются для изготовления мембран для ультрафильтрации в медицине. В работах [3-6] подробно описаны технологии, материалы, свойства и области применения мембран для очистки воды от загрязнений, способы предотвращения мембран от обрастания за счет органических и неорганических отложений, придание мембранам антимикробных и антибактериальных свойств, продление времени жизни мембран. Указанные способы обработки мембран позволяют улучшить смачиваемость мембран, их механические свойства, химическую и термическую стойкость, селективность, стойкость к солеобразованию и в конечном счете повысить эффективность работы мембран. Мембраны с оксидом графена (GO) используют для разделения ионов и молекул в газовой среде за счет формирования специальных нано каналов из GO.

Медицина и биомедицина. Графен и материалы на его основе могут найти широкое применение в медицине и биомедицине, поскольку имеют такие уникальные свойства, как биосовместимость, высокая растворимость, большая емкость в качестве транспорта лекарств, возможность легкого проникновения через мембраны клеток, высокая чистота. Это прежде всего биосенсоры, применение в диагностике для визуализации, в разработке антивирусных/антибактериальных материалов, использование в противораковой деятельности, целенаправленной доставке лекарств, электростимуляции клеток, а также в тканевой инженерии. В силу электропроводности графена его

можно использовать в качестве датчиков различного назначения для человека, например, для регистрации прединфарктного состояния с последующим оповещением врача или для контроля уровня сахара в крови. В работах [3-7] выполнен большой обзор работ за последние десять лет (2008-2019) по применению двухмерных материалов в диагностике и борьбе с раковыми заболеваниями в персонализированной медицине (Theranostics: therapeutics+diagnostics). К таким материалам относятся графен и его производные, MXene, WS₂, MoS₂, h-BN, черный фосфор (BP), силикат, антимонен (AM), германен, биотит (черная слюда), металлоорганические каркасы (MOFs). Ее целью было показать возможности и ограничения 2D-материалов при применении в клинической практике для доставки лекарств и генов, в иммунотерапии и т. д.



* Сонодинамическая терапия — лекарственная терапия, при которой лекарство активируется под действием ультразвука. Ультразвуковая гипертермия — повышение температуры тканей до 40–45°C на срок до 60 мин.

Графическое представление приложений theranostics для 2D-материалов на основе графена, его производных и композитов с графеном.

Требования к 2D-материалам: отсутствие токсичности, биосовместимость;- избирательная токсичность для всех раковых клеток или индивидуально для персонифицированной медицины; биodeградация со временем или выведение из организма; во время транспортировки лекарств к месту назначения 2D-материалы должны защищать лекарства от разложения, поддерживать их высвобождение и избирательно воздействовать на раковые клетки;- при проектировании для фототермической терапии (РТТ) 2D-материалы должны быть стабильными и иметь большие сечения поглощения на определенных длинах волн возбуждения;- при проектировании для фотодинамической терапии (PDT) 2D-материалы должны быть в состоянии действовать как фоточувствительные агенты, будучи активированными светом определенной длины волны, и создавать активный кислород, который убивает ближайшие клетки. РТТ предполагает локальное воздействие на фоточувствительный агент, который поглощает электромагнитное излучение и превращает его в тепловую энергию. В отличие от традиционной радио- и химиотерапии широкого действия, РТТ может глубоко проникать в ткани и избирательно воздействовать на клетки опухоли, не затрагивая окружающие здоровые ткани. PDT работает с поверхностными тканями пищевода, мочевого пузыря и кожи (меланома). В этом случае фоточувствительный агент поглощает видимый свет, и его воздействие совместно с активным кислородом (O₂) и свободными радикалами приводит к окислению клеточных и внутриклеточных



структур, таких как плазма, мембраны хранилищ лизосом (энзимов), митохондрий и ядер клеток, и в конечном счете вызывает невосстановимые повреждения клеток опухоли. Идеальными кандидатами на роль фоточувствительных агентов могут быть графеноподобные материалы, они также могут быть носителями нужных наночастиц для формирования дополнительных магнитных, радиоактивных или электрохимических свойств в качестве инструмента для терапии опухолей. К основным недостаткам традиционной химиотерапии можно отнести широкий спектр воздействия лекарств, что приводит к нарушению работы некоторых органов, поскольку доставка лекарств происходит через кровь, при этом время их жизни достаточно короткое. С другой стороны, нынешняя ситуация с доставкой 2D-наноматериалов в качестве антираковых препаратов непосредственно в раковую опухоль пока далека от широкого клинического использования - только 1% наночастиц обычно достигает опухоли. Применение графеновых материалов с высокой удельной поверхностью позволяет использовать большую загрузку лекарств в 2D-структуры и активировать их в нужном месте за счет температуры, pH среды. Однако пока слабо исследована тема распространения и накопления наночастиц в организме человека, так же, как и связанная с ней проблема избирательности транспорта лекарств. Графен и его производные могут взаимодействовать с различными клеточными компонентами, такими как мембраны, протеины, ДНК, и тем самым вызывать различные реакции между наночастицами и бактериями, поэтому крайне важно изучать ожидаемые антибактериальные свойства таких материалов. Как было показано в работах [4-7], антибактериальная активность материалов сильно зависит от их физико-химических характеристик, таких как форма и размер, растворимость в воде и концентрация, функциональность и чистота наноматериалов с графеном. Важной проблемой при использовании наноматериалов с графеновыми добавками в биомедицине является надежность и повторяемость результатов применения как самих материалов, так и процессов. Кроме того, нет надежных данных по долговременному влиянию графена и его производных на иммунную систему, репродуктивность и т.д., поскольку графен как неорганический материал биологически не разрушается в организме, в отличие от классических органических средств доставки лекарств. Изучение токсикологичности графеновых материалов важно как с точки зрения их безопасного использования, так и применения в качестве терапевтических средств типа антибиотиков или противораковых средств. Другое важное применение графеновых материалов заключается в их комплексном терапевтическом использовании, например, в двух и более одновременно, типа РТТ, PDT, фото акустическая и фото каталитическая терапия и т.д. в сочетании с традиционными.

Оксид графена в упаковке пищевых и непищевых продуктов. Хранение пищевых продуктов является глобальной проблемой. Одним из вариантов решения проблем хранения продуктов может быть использование при изготовлении упаковки наноматериалов. Специалисты компании Графен Плюс занимаются исследованиями возможностей применения оксида графена при изготовлении упаковки для пищевых продуктов и уже сегодня имеют определенные позитивные результаты, которые могут быть применены на практике. Сейчас во многих случаях вопрос хранения пищевых продуктов решается добавлением к продуктам консервантов - веществ, подавляющих размножение микроорганизмов и микрофлоры. Такие вещества обычно ухудшают вкусовые свойства и питательность продукта и вообще снижают его качество. Также проблемой является противомикробная резистентность консервантных соединений, поскольку новые штаммы микробов нечувствительны к известным препаратам. Альтернативой консервантам является создание локальной среды (упаковки), в котором развитие микроорганизмов будет затруднено или невозможно. В последние годы по сравнению с вакуумной упаковкой и упаковкой, содержащей модифицированную газовую среду, все большее внимание уделяется созданию активной упаковки из многокомпонентных материалов.

Разработки.

- Композитный пластик для 3D печати (ABS + оксид графена).
- Усиленные графеном (TRGO) композиты.



- Композитные клеевые соединения (адгезивы) на графеновой основе.

Активная упаковка является результатом инновационного подхода к созданию упаковки. Термин «активная упаковка» означает включение вспомогательных веществ в состав упаковочных материалов или добавление их к упаковке с целью обеспечения и увеличения срока годности упакованного продукта. Это направление привлекает большое внимание, поскольку введение добавки не в пищевой продукт, а в матрицу оболочки позволяет пролонгировать действие добавки. При этом обеспечивается необходимая концентрация добавки на поверхности защитной оболочки, которая непосредственно контактирует с пищевым продуктом. Важным преимуществом «активных» упаковок является то, что благодаря иммобилизации добавок миграция их в пищевой продукт сведена к минимуму. Многокомпонентные материалы не только продлевают срок хранения, но и способны:

Целенаправленно изменять свойства продукта. В этом случае для изготовления упаковки применяются биологически активные материалы, в том числе с иммобилизованными ферментами, которые плотно удерживаются в матрице полимерного материала;

Защищать продукты питания от микробного воздействия. В этом случае срок годности продуктов продлевается. Создавать оптимальную газовую среду внутри оболочки за счет барьерной функции. Так, обычные бумажные упаковки достаточно легко пропускает молекулы воды. Но введение небольшого количества графена создает надежную преграду для водяного пара. Графен имеет значительный потенциал с точки зрения создания альтернативных, экологически безопасных упаковок. Графен может выступать в качестве барьера для кислорода и влаги и имеет как проводимость для антистатической упаковки, так и жесткость для повышения прочности упаковки. Также графен может служить эффективной матрицей для введения необходимых пищевых добавок. В частности, графен улучшает свойства упаковки продуктов питания в пяти ключевых областях:

1. Обеспечение микробиологической безопасности пищевых продуктов, продление срока их хранения без изменения показателей качества. Графеновые наноструктуры обладают антибактериальным действием (Pang et al. *Nanoscale Research Letters* (2017)), что обусловлено механическим нарушением клеточной мембраны бактерий (Li J, Wang G, et al. *Sci Rep* (2014)) и переносом заряда в системе наноструктура-клетка (Tu Y, Lv M, et al.

2. Создание более тонких и прочных материалов - простой способ уменьшить количество пластика в упаковке. Этого можно достичь при применении нано композитов для упаковки пищевых продуктов, используя их высокую механическую прочность, а также барьерные свойства графена для повышения защиты продукта.

3. Создание селективных барьеров - проницаемость для водяных паров в таких материалах снижена на 87, а проницаемость для кислорода уменьшена на два порядка как в сухих, так и во влажных условиях. Отличные барьерные свойства нового материала объясняются компактной пластинчатой микроструктурой композита и высокой гидрофобностью пленки восстановленного оксида графена; и, наконец, созданием длинного и извилистого диффузного пути для молекул воды, и кислорода, который в 1500 раз превышает толщину барьера графена.

4. Хотя основной функцией большинства пищевых упаковок является образование барьера для кислорода и влаги, некоторые продукты, такие как мясо и фрукты, должны иметь возможность выпускать газы во время транспортировки и хранения. Например, отверстия в упаковке часто используются, чтобы позволить фруктам выпускать этилен. В этих случаях может потребоваться тщательный баланс проницаемости различных газов, и 2D-графеновые материалы могут использоваться для разработки упаковки с селективными барьерами, которые позволяют проникать некоторым газам, блокируя другие.

5. Улучшение барьерных характеристик биологически разлагаемых материалов. Существует много материалов с качественными барьерными характеристиками, но они, как правило, не подлежат биологическому разложению. Биоразлагаемость пластмасс или целлюлозы может быть улучшена за счет добавления графена для достижения высокого уровня барьерных характеристик в компостном



продукте. Применение биоразлагаемых упаковок возможно и за пределами пищевого сектора для одноразовых упаковок, использование которых создает экологическую проблему.

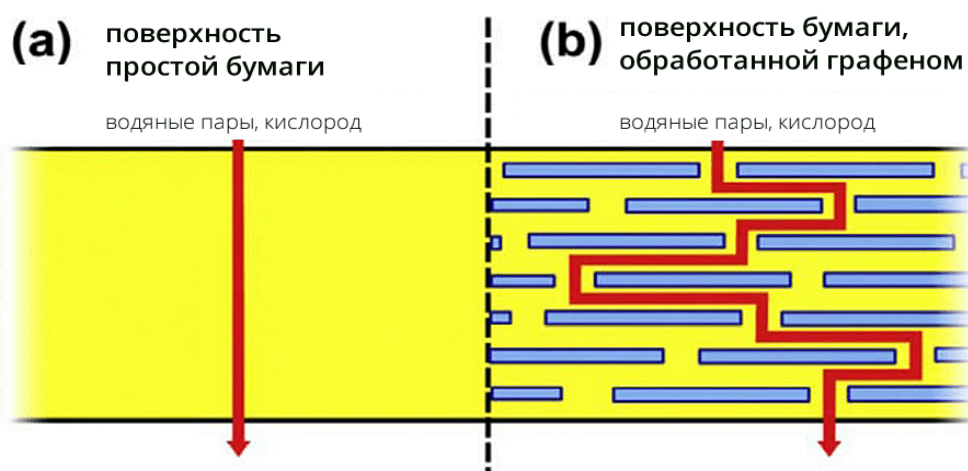
Обработка поверхностей термически восстановленным оксидом графена. Специалистами Графен Плюс разработаны способы обработки поверхностей термически восстановленным оксидом графена для создания супер гидрофобных покрытий, улучшения барьерных свойств и прочности упаковочных материалов.



Обычная бумага.



Обработанная графеном бумага.



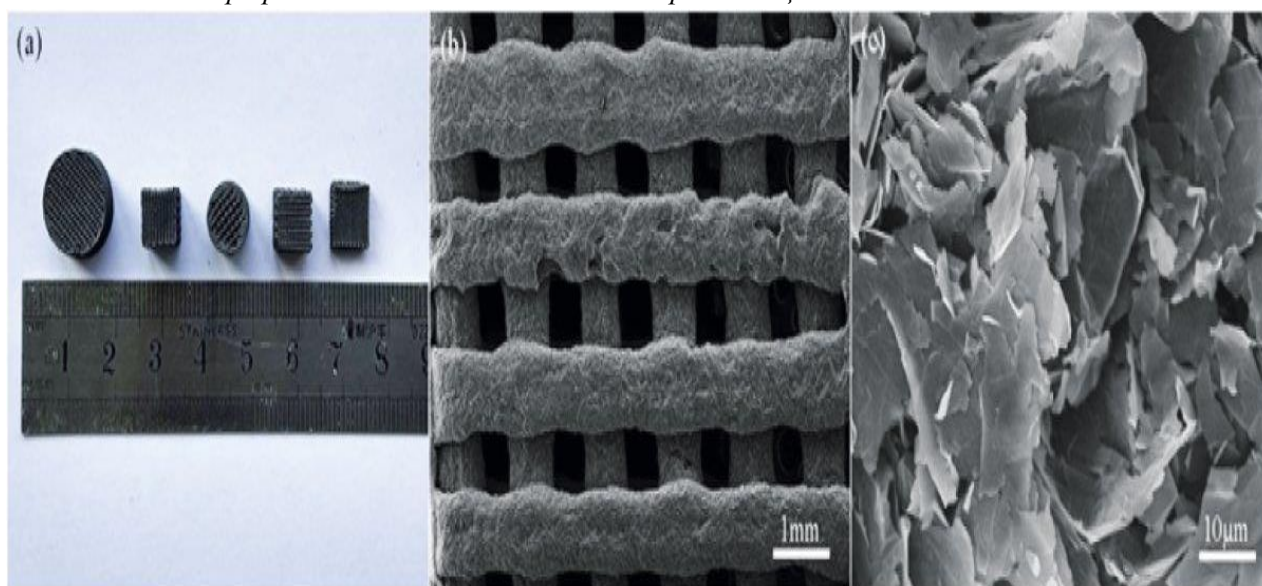
Модель прохождения воды.

Усиленные графеном бионаноконпозиты полипропилен-целлюлоза. Специалистами Графен Плюс разработаны бионаноконпозиты на основе целлюлозы-графена-полипропилена(ПП) для

биоразлагаемых упаковочных систем, которые имеют хорошие упругие, электрические и механические свойства. Включение графена в матрицу целлюлоза-ПП не только придает биоразлагаемость и улучшенные механические свойства композитным материалам графен(TRGO)-ПП-целлюлоза. Благодаря наличию активного кислорода TRGO улучшает адгезию между неполярным гидрофобным полипропиленом и гидрофильной целлюлозой, что упрощает процесс изготовления композитов. Бионанокompозиты на основе целлюлозы -TRGO-ПП обладают хорошими барьерными свойствами газ/вода/свет.



Усиленные графеном бионанокompозиты полипропилен-целлюлоза.



3D-печать образцов с сотовой структурой при разном увеличении: а) масштаб 1:1, б) макромасштаб, в) микромасштаб.

Один из популярных материалов для 3D-печати - это полимер PLA (на основе поли молочной кислоты, поэтому он может биоразлагаться). Обычно он усилен различными добавками, которые улучшают механические свойства (прочность на разрыв, изгиб, ударную прочность) и теплопроводность. Примером таких добавок может служить базальтовое фиброволокно (10-30 по массе) с наночастицами талька (магнийсый силикат: $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$, 2D, 5-15) и нано волокнами сепиолита (магнийсый силикат: $Si_{12}Mg_8O_{30}(OH)_4(OH_2)_4 \cdot 8H_2O$, 1D, 5-10), которые повышают прочностные характеристики в 1,5-2,5 раза. Аналогичный результат получается при использовании



графеновых материалов, например, углеродных нанотрубок. Компании «Русграфен» и «Графенокс» (РФ) создали линейку электропроводящих красок и чернил на основе графена, предназначенных для создания методами трафаретной и струйной печати гибких шлейфов и электрических плат, RFID- и NFC-меток. Графеновые краски также применимы в качестве эффективных антистатических, защитных и нагревательных покрытий.

Строительство. Большинство примеров разрушения бетонов связано с наличием дефектов в структуре цемента, которая образуется за счет реакции гидратации - взаимодействия цемента с водой. При этом цемент из порошка превращается в кристаллические волокна, которые со временем сцепляются друг с другом, образуя внутреннюю матрицу бетона. Поэтому многие специалисты предлагали добавлять в цемент наноматериалы для получения новых свойств матрицы. Так, введение углеродных нанотрубок (carbon nanotubes - CNTs), оксида графена (graphene oxide - GO) в цемент увеличивает прочность на сжатие на 50 (CNT) и на 33 (GO), при этом введение тонких (толщиной 100 нм) чешуек промышленного графита заметно улучшает теплопроводность. Водопроницаемость бетона с подобными добавками уменьшается на 400% по сравнению со стандартным бетоном. При соблюдении всех требований проекта при строительстве здания потребуется в половину меньше такого бетона с добавками графена. Добавки в строительные смеси на основе цемента графена в виде многослойных чешуек (GNP - graphene nanoplatelet), углеродного волокна (VCF - virgin carbon fibers, 0,05 от объема) и восстановленного углеродного волокна (RCF - recycled carbon fibers, 0,2 от объема) не только улучшают механические характеристики изделий из таких смесей, но и позволяют проводить постоянный контроль за состоянием сооружения. К таким параметрам относятся внутренние напряжения, давление, трещины, температура и т.д. Мониторинг состояния сооружений повышает их безопасность, долговечность и эксплуатационные качества. Осуществляется мониторинг с помощью неразрушающих методов путем регистрации pH среды, влажности и степени коррозии арматуры, а также сенсоров, фиксирующих появление трещин и разрушений. Работа таких сенсоров основана на измерении электросопротивления материала с добавками GNP (~4-6,4 от веса цемента), при такой концентрации GNP сопротивление материала зависит от нагрузки. Результаты тестирования бетонных смесей с добавками графена показали следующие преимущества: на 16 увеличение прочности на растяжение; на 22 увеличение прочности на сжатие; на 12 улучшение модуля упругости; - на 72 снижение проницаемости для воды и солей. Пять лет назад группа экспертов сделала прогноз по графеновым материалам и их производным (GRM) на период в 10 лет с разбивкой по срокам: 2-3 года, 3-7 лет, 7-10 лет. Можно самостоятельно проанализировать, насколько точным оказался прогноз по ключевым направлениям, что нового появилось за это время, что не попало в прогноз, но по факту окажет огромное влияние на перспективы использования GRM. При этом важно отметить академические и промышленные аспекты GRM.

1. Фундаментальные исследования и разработки материалов и компонентов GRM для электроники: период 2-3 года: понимание основных кинетических процессов и влияние на них дефектов; период 3-7 лет: изучение электронных, оптических и термомеханических свойств гибридных структур на основе различных 2D-кристаллов с графеном, определение ограничений для них, внедрение 10 нм и затем 5 нм производственной технологии; период 7-10 лет: интеграция гибридных приборов и развитие метрологических систем на основе графена, а также высокотехнологичного инструментария для электроники.

2. Биомедицина и биотехнологии: основная проблема - решение вопросов безопасности использования GRM, оценка их влияния на клетки и организмы.

3. Сенсоры: а) портативные умные приборы: - носимые умные приборы с сенсорами состояния, - гибкие и портативные умные приборы для развлечений и поиска в интернете, - частично или полностью гибкие мобильные телефоны; б) энергонезависимые автономные сенсоры: - химические и биосенсоры для контроля качества пищи, контроля безопасности, контроля окружающей среды,



датчики ДНК, - гибкие приборы для сбора и хранения энергии, - умные сенсоры, интегрированные в изделия, - искусственная сетчатка.

4. Гибкие приборы и устройства: - получение GRM-материалов для печати электроники на гибких подложках, - гибкие антенны, чувствительные экраны, пользовательские интерфейсы, печатные RFID-метки, гибкие светодиоды (OLED), электронная бумага в рулоне, - гибкие приборы с искусственным интеллектом.

5. Приборы для энергетики: - легкие энергоемкие устройства для многоразового хранения и использования электрической энергии (батареи и суперконденсаторы), легкие устройства (топливные элементы) для безопасного хранения и использования водорода.

6. Получение GRM и композитных материалов на их основе для применения в различных приложениях, в промышленных масштабах и высокого качества.

7. Новые свойства GRM в гибридных материалах - высокотемпературная сверхпроводимость при малом угле поворота листов графена и односторонняя теплопроводность - откроют новые приложения для GRM-материалов.

Заключение.

В настоящей обзорной статье приведены и анализированы [1-14] известные в литературе информации о свойствах графена и его использовании в разработке новых способов применения в различных областях народного хозяйства. При этом отмечено, что, в будущем эти новые свойства графена будут использованы при создании новых методов в различных областях производства.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Free-standing graphene paper for energy application: Progress and future scenarios R. Karthick, Fuming Chen, Carbon 150 (2019) 292e310.
2. Advances in photocatalytic disinfection of bacteria: Development of photocatalysts and mechanisms. Wanjun Wang, Guocheng Huang, Jimmy C. Yu, Po Keung Wong. Journal of environmental sciences 34 (2015) 232-247.
3. Kongsong, P., Sikong, L., Niyomwas, S., Rachpech, V., 2014. Photocatalytic antibacterial performance of glass fibers thin film coated with N-doped SnO₂/TiO₂. Sci. World J. 2014, 869706.
4. A. Subramani, J.G. Jacangelo, Emerging desalination technologies for water treatment: a critical review, Water Res. 75 (2015) 164-187.
5. Yu Y, Wu QY, Liang HQ, Gu L, Xu ZK (2017) Preparation and characterization of cellulose triacetate membranes via thermally induced phase separation. J App Polym Sci 134.
6. Li J, Liu X, Lu J, Wang Y, Li G, et al. (2016) Anti-bacterial properties of ultrafiltration membrane modified by graphene oxide with nano-silver particles. J Colloid Interface Sci 484: 107-115.
7. A Comprehensive Review on Polymeric Nano-Composite Membranes for Water Treatment Zahid et al., J Membr Sci Technol 2018, 8:1 DOI: 10.4172/2155-9589.1000179.
8. Lim MY, Choi YS, Kim J, Kim K, Shin H, et al. (2017) Cross-linked graphene oxide membrane having high ion selectivity and antibacterial activity prepared using tannic acid-functionalized graphene oxide and polyethyleneimine. J Mem Sci 521: 1-9.
9. Graphene and other 2D materials: a multidisciplinary analysis to uncover the hidden potential as cancer theranostics, L. Fusco, A. Gazzì, G. Peng, Y. Shin, S. Vranic, D. Bedognetti, F. Vitale, A. Yilmazer, X. Feng, B. Fadeel, C. Casiraghi, L. Delogu, Theranostics 2020, Vol. 10, Issue 12, 5435–5488. doi: 10.7150/thno.4006.8.
10. Hegab HM, ElMekawy A, Zou L, Mulcahy D, Saint CP, Ginic-Markovic M. 2016 The controversial antibacterial activity of graphene-based materials. Carbon 105, 362-376. (doi: 10.1016/j.carbon. 2016. 04.046).
11. Shin SR et al. 2016 Graphene-based materials for tissue engineering. Adv. Drug Deliv. Rev. 105, 255-274. doi: 10.1016/j.addr.2016.03.007



12. Heerema SJ, Dekker C. 2016 Graphene nanodevices for DNA sequencing. *Nat. Nanotechnol.* 11, 127-136. doi:10.1038/nnano.2015.307.
13. Three-dimensional graphene-based materials by direct ink writing method for lightweight application. Xiao You, Jinshan Yang, Qian Feng, Kai Huang, Haijun Zhou, Jianbao Hu, Shaoming Dong, *International Journal of Lightweight Materials and Manufacture* 1 (2018), 96-101.
14. E. Horszczaruk, E. Mijowska, R. J. Kalenczuk, M. Aleksandrak, S. Mijowska, *Cem. Concr. Compos.* 2015.