

## واژه‌های کلیدی:

چارچوب‌های اکسید  
گرافنی  
چارچوب‌های کامپوزیت  
پلیمری اکسید گرافن  
سنتز  
زیست‌محیطی

# مروری بر چارچوب‌های نوین کامپوزیت پلیمری اکسید گرافن: سنتز و کاربردها

سید مرتضی نقیب\*، محمدعلی عبدل

تهران، دانشگاه علم و صنعت، دانشکده فناوری‌های نوین، گروه مهندسی نانوفناوری

## چکیده ...

با کشف گرافن در سال ۲۰۰۴، روز به روز، وجوه جدیدی از خواص فوق‌العاده‌ی این ماده نمایان می‌شود. ضخامت اتمی، استحکام بالا و خواص الکتریکی عالی، قابلیت بالایی را برای کاربرد این ماده در زمینه‌های گوناگون به وجود آورده‌اند. کامپوزیت‌های این ماده شگفت‌انگیز حتی می‌توانند در مواردی کاربردهای جذاب‌تری را نسبت به گرافن، از خود به نمایش بگذارند. چارچوب‌های اکسید گرافنی (GOF) یکی از انواع کامپوزیت‌های نوین گرافنی است که اخیراً توجه محققان را به علت استحکام ساختاری، پایداری فیزیکی-شیمیایی، سطح بالا، فضای میانی و ساختمان متخلخل، به خود معطوف داشته است. یکی از راه‌های دستیابی به این ماده نوین، ایجاد پیوندهای عرضی کووالانسی میان لایه‌های اکسید گرافنی با استفاده از عامل‌های گوناگون پلیمری است. کاربردهای گوناگونی برای این ساختار در زمینه‌های غشایی، جذب و ذخیره‌سازی گاز، فرایندهای کاتالیزوری و حتی در باتری‌های سدیم یونی، شناسایی شده است. دانشمندان امیدوارند که بتوانند بسیاری از مشکلات زیست‌محیطی قرن اخیر را با استفاده از قابلیت‌های GOF برطرف سازند.

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

naghib@iust.ac.ir

## ۱ مقدمه

در قرن حاضر افزایش جمعیت جهانی و گرمای جهانی هوا، جامعه بشری را با بحران‌های کم‌نظیری در حوزه آب و انرژی مواجه ساخته است. امروزه نیاز گسترده‌ی جهانی به انرژی، با سوخت‌های فسیلی تجدیدناپذیر و غیر زیست‌محیطی تأمین می‌شود [۱]. همچنین در حال حاضر ۱/۱ میلیارد نفر با کمبود آب آشامیدنی مواجه هستند و بر طبق پیش‌بینی‌ها وضعیت در دهه‌های بعدی حتی بحرانی‌تر نیز خواهد شد [۲]. از این رو اصلاح سامانه‌های تصفیه آب فعلی و جایگزین کردن منابع تأمین انرژی، نیاز به اقدام فوری را طلب می‌کند. دانشمندان برای باورند که شاید راه‌حل مسائل زیست‌محیطی در نسل جدید نانو ساختارهای کربنی نظیر گرافن، اکسید گرافن و کامپوزیت‌های آن‌ها نهفته باشد. اکسید گرافن همانند گرافن، ماده‌ای دوبعدی است که ضخامتی اتمی دارد و پهنای آن به چند صد نانومتر می‌رسد [۳]. این ماده برخلاف گرافن به علت حضور گروه‌های عاملی اکسیژن‌داری نظیر: گروه‌های هیدروکسیل، کربوکسیل، کربونیل و اپوکسی، دارای خواص جذب‌کنندگی بیش از گرافن بوده، به علت خاصیت آب‌دوستی، پراکندگی بهتری از خود در آب نشان می‌دهد؛ همچنین با اصلاح شیمیایی می‌تواند به راحتی عامل دار شود [۱]. اکسید گرافن در واقع تک‌لایه‌ای از اکسید گرافیت است که می‌توان آن را از ورقه ورقه کردن اکسید گرافیت با روش‌های حرارتی و مکانیکی مختلف به دست آورد [۴].

در سال‌های اخیر مواد پایه اکسید گرافنی به علت قابلیت تغییر فواصل میان‌لایه‌ای به روش عامل دار کردن به کمک گروه‌های شیمیایی مختلف و ایجاد حفرات و سطوح در دسترس بیشتر، توانایی بالایی را در بحث ذخیره‌سازی گاز و فرایندهای کاتالیزوری به وجود آورده‌اند [۵]. میزان تخلخل و سطح در دسترس می‌تواند به آسانی با تغییر فاصله میان صفحه‌ای از طریق جای دادن گونه‌های مختلف در میان صفحات و یا اتصال کووالانسی لایه‌ها با آمین‌ها، مواد فعال سطحی و گروه‌های شیمیایی مختلف افزایش یابد [۶]. به‌عنوان مثال اتصال عرضی صفحات اکسید گرافنی با عامل‌های دی‌ایزوسیانات (Diisocyanate) می‌تواند سطح ویژه اکسید گرافن اولیه را از  $m^2/g^3$  به مقدار  $60$  الی  $170 m^2/g^3$  برساند [۵]. چالش اصلی در این نوع ساختارها حفظ

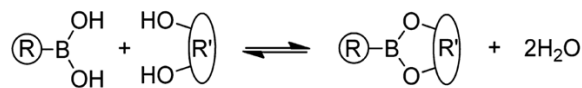
کردن فضای خالی میان لایه‌های اکسید گرافن است، به طوری که اصلاح ساختاری و فاصله انداختن میان صفحات موجب پر شدن فضای تهی میانی آن‌ها نشود [۷].

چندی است که، اسید بورونیک‌ها (Boronic Acid) به‌عنوان بلوک‌های ساختمانی تطبیق‌پذیر در ساخت انواع ساختارهای مولکولی، توجه فوق‌العاده‌ای را به خود معطوف داشته‌اند [۵]. این مواد تحت شرایط نه‌چندان خشن، تمایل بالایی برای اتصال گزینشی به دی‌ال‌ها (Diol) و تشکیل پیوندهای کووالانسی استر بورونات (Esterboronate) دارند [۸]. اتصال سریع و پایدار میان اسید بورونیک‌ها و دی‌ال‌ها، و تشکیل استر بورونات‌ها می‌تواند زمینه‌ساز ساخت نوعی از مجموعه‌های مولکولی برگشت‌پذیر باشد (شکل ۱) [۹]. این خواص گزینشی و اتصال آسان اسید بورونیک، موجب استفاده از این ماده به‌عنوان بلوک‌های ساختمانی در ساختارهای مولکولی گوناگون شده است [۸].

بسیاری از چارچوب‌های اکسید گرافنی نوعی از مواد متخلخل هستند که توسط اتصال لایه‌های اکسید گرافنی با واحدهای خطی اسید بورونیک تشکیل می‌شوند [۱۰]. این واحدها می‌توانند در میان لایه‌های اکسید گرافن قرار گرفته، با گروه‌های هیدروکسیل روی سطح اکسید گرافن واکنش دهند. بدین صورت چارچوب‌های اکسید گرافنی با حفراتی سه‌بعدی به وجود می‌آیند (شکل ۲) [۱]. این ساختارها وابسته به ساختمان مولکول انتخابی و تراکم آن، می‌توانند حفرات و سطوح در دسترس قابل تنظیمی داشته باشند [۱۰]. پایداری چارچوب و سطح در دسترس آن به شدت به نوع و طول عامل اتصال‌دهنده‌ی عرضی و دمای سنتز وابسته است [۵]. مولکول‌های پلیمری دیگری نظیر مونومرهای دی‌آمین (Diamine) [۱۲]، آلدهیدها [۳]، درخت پاره‌های پلی (پروپیلن‌ایمین) (Poly(propyleneimine) Dendrimer) [۱۳]، یدوبنزن (Iodobenzene) [۱۴] و دی‌ایزوسیانات‌ها [۱۵] برای اتصال صفحات اکسید گرافن پیشنهاد شده‌اند [۱۱]. چارچوب‌های اکسید گرافنی با توجه به ساختار منحصر به فردشان می‌توانند در زمینه‌های گوناگونی نظیر جذب و ذخیره‌سازی هیدروژن [۱۶، ۱۱، ۵]، جذب دی‌اکسید کربن [۱۷]، فرایندهای کاتالیزوری [۱۸]، تصفیه آب [۲] و جاذب‌ها [۱۹] مورد استفاده قرار گیرند. در این پژوهش ابتدا به روش‌های دستیابی به چارچوب‌های

دستیابی به چارچوبی با بالاترین سطح ممکن، از نسبت‌های وزنی مختلف پیوند دهنده و اکسید گرافن استفاده کرده، تأثیر مدت‌زمان واکنش سالوترمال را بر روی سطح ویژه ساختارهای به‌دست‌آمده مورد بررسی قرار داده‌اند. آن‌ها در ابتدا پودر اکسید گرافن را به روش هامر تهیه کرده، در نسبت‌های وزنی مختلف (۱:۱، ۱:۳، ۱:۶) با پیش ماده‌ی (14PDBA)، در محفظه واکنش ضدزنگ فولادی مخلوط کردند و به آن مقداری متانول افزودند. سپس محفظه واکنش، تحت گاز نیتروژن بسته‌شده و برای دوره‌های زمانی مختلفی از ۴ الی ۹۶ ساعت، در دمای  $90^{\circ}\text{C}$  مورد عملیات حرارتی قرار گرفته است. در ادامه برای جدا کردن پودر از محلول متانول باقی‌مانده، از دستگاه سانتریفیوژ استفاده کردند و DBA واکنش نداده را به‌وسیله شستشو با متانول از نمونه خارج ساختند و نمونه نهایی GOF را تحت خلأ و در دمای محیط به مدت چند ساعت خشک کردند [۱۱].

Haque و همکاران نیز مشابه Srinivas، از روش سالوترمال و پیونددهنده‌های 14PDBA برای ساخت GOF استفاده کردند، با این تفاوت که به جای متانول، دی‌متیل فرم‌امید (DMF) را به‌عنوان حلال انتخاب کردند. آن‌ها ابتدا پودر اکسید گرافن را با حلال N,N-Dimethylformamide (DMF) مخلوط کرده، به مدت یک ساعت در حمام فراصوت قرار دادند. متعاقباً لیگاند آلی 14PDBA را پس از یک ساعت به محلول تعلیقی اولیه افزودند. نسبت وزنی لیگاند آلی افزوده‌شده به اکسید گرافن یک‌به‌یک بوده است. سپس مخلوط به‌دست‌آمده را در اتوکلاو ریخته، آن را در کوره الکتریکی به مدت چند ساعت و تحت دمای  $80^{\circ}\text{C}$  قرار دادند. در ادامه نمونه را به‌منظور خارج ساختن لیگاندهای



شکل ۱ فرایند برگشت‌پذیر استری شدن (Esterification) میان اسید بورونیک و یک نوع دی‌آل [۹].

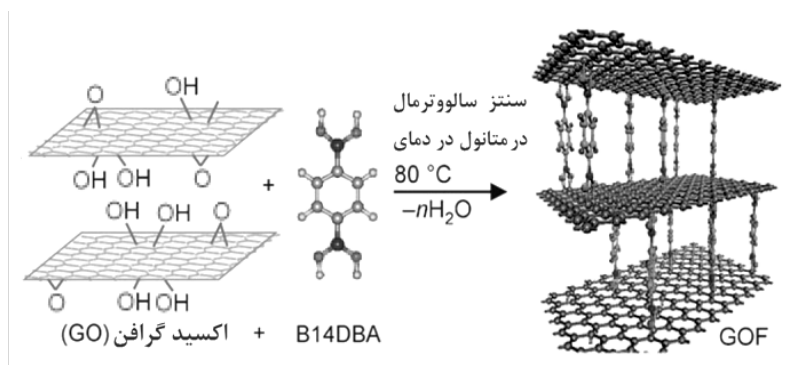
اکسید گرافنی پرداخته می‌شود و سپس کاربردهای مختلف زیست‌محیطی این ماده در سال‌های اخیر مرور می‌شود.

## ۲ فرایندهای ساخت GOF

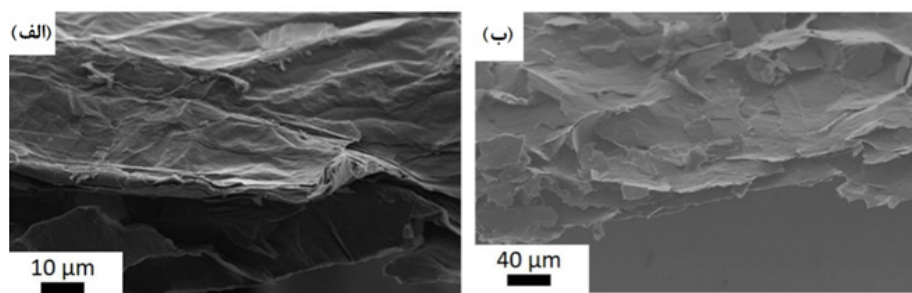
### ۲-۱ ایجاد GOF به روش سالوترمال

Srinivas و همکاران، نخستین افرادی بودند که توانستند در سال ۲۰۱۰ اولین چارچوب‌های متخلخل اکسید گرافنی را به‌صورت موفقیت‌آمیز سنتز کنند. ایشان برای ساخت چارچوب اکسید گرافنی از روش سالوترمال بهره گرفتند و در ساخت این چارچوب (GOF-14PDBA)، از اکسید گرافن کاهش‌یافته (rGo) و پیوند دهنده‌های 1,4-phenyldiboric acid (14PDBA) به‌عنوان عامل‌های ستون‌ساز (Pillar) در میان صفحات اکسید گرافن استفاده کردند. آن‌ها ابتدا در فرایند انجام‌گرفته، اکسید گرافن را به کمک روش هامر تهیه کرده، در ادامه پس از واکنش سالوترمال اکسید گرافن و اسید بورونیک در محیط متانول، توانستند به‌صورت موفقیت‌آمیزی GOF را سنتز کنند [۵،۷].

Mercier و همکاران نیز برای دستیابی به ساختار GOF از روش سالوترمال استفاده کردند. ایشان به‌منظور



شکل ۲ شکل‌گیری چارچوب اکسید گرافنی توسط اتصال لایه‌های اکسید گرافن و واحدهای خطی دی-اسید بورونیک [۷].



شکل ۳ تصویر SEM از الف) اکسید گرافن، ب) GOF [۱۷].

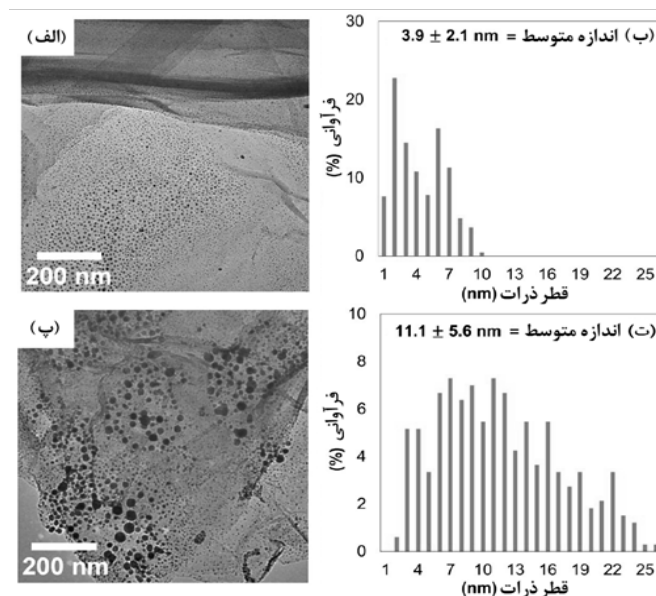
واکنش نداده از محصول نهایی، صاف کرده، چندین بار به وسیله‌ی حلال DMF شستشو دادند. در نهایت نمونه به دست آمده را برای حذف DMF به مدت یک شب در متانول غوطه‌ور ساختند. محصول نهایی را نیز به مدت یک شب دیگر تحت دمای  $60^{\circ}\text{C}$  خشک کردند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشان می‌دهند که حتی پس از اتمام این فرایندها، ریزساختار پولک مانند اولیه اکسید گرافن کاملاً حفظ شده است (شکل ۳) [۱۷].

Tran و همکاران، در مقاله‌ای که در سال ۲۰۱۷ منتشر شده است روش سنتزی را برای ایجاد نانوکاتالیزور کامپوزیتی GOF و نانوذرات پالادیوم، ارائه کرده‌اند، آن‌ها در واقع از ساختار منحصربه‌فرد GOF و فضای میانی آن به‌عنوان داریستی برای میزبانی از نانوذرات پالادیوم بهره برده‌اند. ایشان در ابتدا GOF را طبق روش سالوترمال Srinivas و با همان پیونددهنده نوع 14PDBA، تهیه کرده، در ادامه برای ایجاد کامپوزیت نانوذرات پالادیوم و GOF از تجزیه حرارتی کلرید پالادیوم ( $\text{PdCl}_2$ ) در حضور تولوئن خشک (Dry Toluene) استفاده کردند. آن‌ها از به کار بردن هرگونه عامل کاهنده و تثبیت‌کننده پلیمری یا ماده فعال سطحی اجتناب کردند. در ادامه، نمونه GOF از قبل تهیه‌شده را با کلرید پالادیوم، تحت نیتروژن مخلوط کرده، سپس تولوئن خشک را به مخلوط GOF و کلرید پالادیوم افزودند و به مدت چند ساعت با نرخ هم زدن ثابت، تحت دمای  $80^{\circ}\text{C}$  قرار دادند. مخلوط را در دمای اتاق خشک کرده، توسط غشای پلی اتر سولفون (PES)، صاف کردند و توسط دی اتیل اتر (Diethylether) شستشو دادند. در انتها کامپوزیت پالادیوم-GOF را به وسیله خشک‌کن خلأ در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  و در مدت ۸

ساعت به دست آوردند. برای مقایسه، نمونه‌ای دیگر را به همان روش برای کامپوزیت اکسید گرافن و نانوذرات پالادیوم آماده ساختند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) از کامپوزیت Pd/GOF پراکندگی مناسب نانوذرات در نمونه را نشان می‌دهد، در حالی که در نمونه‌ی Pd/Go، کلوخه شدن نانوذرات پالادیوم کاملاً مشهود است (شکل ۴). همچنین توزیع گسترده اندازه ذرات برای نمونه Pd/Go، حاکی از پراکندگی ضعیف ذرات در این نمونه است. در واقع GOF به‌طور چشمگیری شکل‌گیری و پراکندگی نانوذرات پالادیوم را کنترل کرده است و از آنجایی که GOF اساساً خود از لایه‌های GO تشکیل شده است، این تأثیر چشمگیر می‌بایست ناشی از ساختار بخصوص GOF باشد [۱۸].

## ۲-۲ ایجاد GOF توسط فرایند هیدروترمال

آقای Zhou و همکارانش در سال ۲۰۱۴، طی فرایند ساخت این چارچوب، عامل‌های ۱-فنیل بورونیک اسید (IPBA) و ۴-کربوکسی فنیل بورونیک اسید (4CBPBA) را به‌عنوان پیونددهنده‌های میانی لایه‌های اکسید گرافن انتخاب کردند. ایشان ابتدا اکسید گرافن را به روش هامر تهیه کرد و سپس محلول اکسید گرافن را با پیونددهنده IPBA و به‌صورت جداگانه با 4CBPBA مخلوط کرده، در حمام یخ به مدت چند دقیقه تحت امواج فراصوت قرار دادند. در ادامه مخلوط‌ها را به‌منظور انجام فرایند هیدروترمال به داخل اتوکلاو منتقل کرده، در کوره قرار دادند. در نهایت پس از انجام واکنش، محصولات GOF-1PBA و GOF-4CBPBA را با موفقیت به دست آوردند [۶].



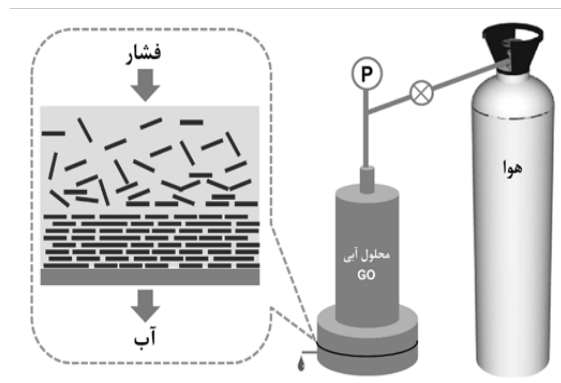
شکل ۴ تصاویر TEM و توزیع اندازه ذرات: الف، ب) کامپوزیت Pd/GOF و پ، ت) کامپوزیت Pd/GO [۱۸].

آن‌ها در ابتدا محلول رقیق اکسید گرافنی با پراکنندگی مناسب و یکنواخت ایجاد کرده، سپس آلدهیدهای مدنظرشان (گلو تار آلدهید (GTA)، گلیوکسال (GLX)، یا گلیوکسیلیک (GXA)) را داخل تعلیقی رقیق اکسید گرافن حل کردند. در ادامه توسط سامانه غشای پلی کربناتی تحت فشار، پس از جداسازی پسماندهای شیمیایی و عملیات خشک کردن، چارچوب‌های اکسید گرافن-گلیوکسیلیک اسید (GO-GXA)، اکسید گرافن-گلیوکسال (GO-GLX) و اکسید گرافن-گلو تار آلدهید (GO-GTA) را به ترتیب به دست آوردند (شکل ۶) [۳].

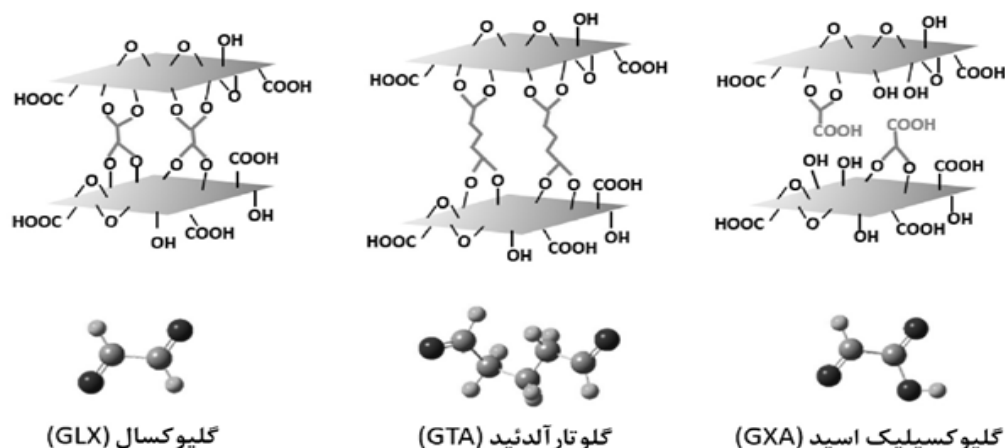
در اقدامی دیگر، Hung و همکاران به روشی مشابه اقدام به سنتز GOF کردند و مونومرهای دی آمین را به عنوان عامل‌های تشکیل پیوند کووالانسی در بین لایه‌های اکسید گرافن انتخاب کردند. به منظور ایجاد GOF، ابتدا اکسید گرافن تهیه شده به روش هامر را توسط مبدل فراصوت درون آب یون‌زدایی شده پراکنده ساخته، در نتیجه تعلیقی از آب و اکسید گرافن تهیه کردند. سپس مونومرهای اتیلن دی-آمین (EDA)، بوتیلن دی آمین (BDA) و پی-فنیل دی آمین (PPA) را به صورت جداگانه به ترتیب برای ایجاد سه GOF مختلف، اکسید گرافن-اتیلن دی آمین (GO-EDA)، اکسید گرافن-بوتیلن دی آمین (GO-BDA) و اکسید گرافن-پی فنیل دی آمین (GO-

### ۲-۳ ایجاد GOF توسط سامانه صافش تحت فشار

سامانه صافش تحت فشار (Pressurized Ultrafiltration) ابزاری است که توسط آن تحت فشار حدود ۲ الی ۲۰ bar، محلول رقیق اکسید گرافن را روی سطح غشای فراصافشی با متوسط اندازه حفرات حدود ۰/۱ میکرومتری به صورت لایه به لایه فشرده سازی کرده، در نتیجه این فرایند، فیلم نازک اکسید گرافنی را به دست می آورند (شکل ۵) [۲۰]. Hua و همکاران برای سنتز GOF با عامل‌های میانی آلدهیدی از این سامانه بهره برده‌اند.



شکل ۵. طرح واره سامانه فراصافش تحت فشار [۲۰].



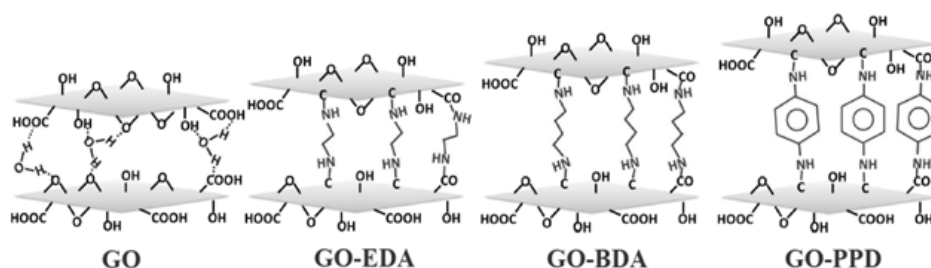
شکل ۶ الف) طرح‌واره ساختارهای (GO-GTA, GO-GTA, GO-GTA) هر یک از GOFها با یک نوع آلدهید بخصوص عامل‌دار شده است. ب) ساختارهای مولکولی GLX, GTA و GXA [۳].

می‌شود و صفحات اکسید گرافنی به علت عرض زیادشان نسبت به حفرات غشا در پشت سطح به صورت لایه‌لایه تجمع کرده، خود تشکیل غشای اکسید گرافنی را می‌دهند. این روش به علت سادگی فرایند، هزینه پایین و سهولت افزایش مقیاس، برای ساخت غشاهای گرافنی در کاربردهای مختلفی نظیر تصفیه و نمک‌زدایی آب و ذخیره‌سازی انرژی، مورد استفاده قرار گرفته است [۲۱]. Feng و همکاران نیز برای ساخت نوعی غشای تصفیه آب GOF با عامل‌های میانی (PhenyleneDiisocyanate (PDI-۱,۴)، از روش صافش تحت خلأ استفاده کردند. برای این منظور پس از تهیه پودر اکسید گرافن طی روش هامر، با ترکیب اکسید

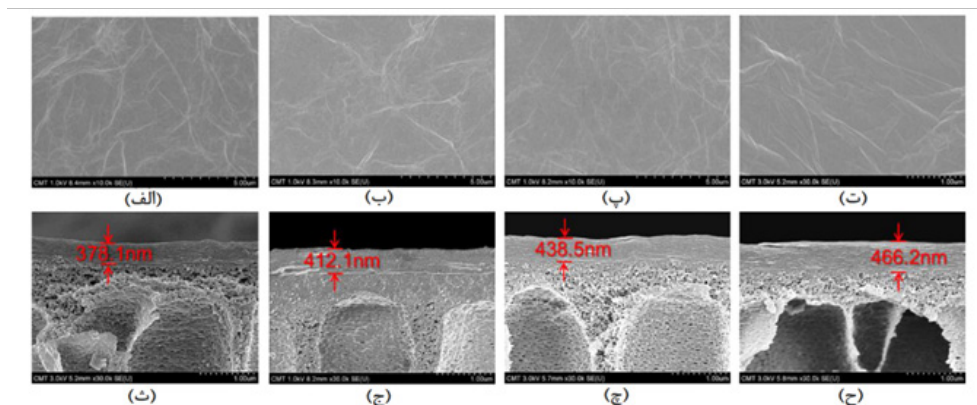
(PPD) (شکل ۷)، در آب حل کردند. در ادامه هر کدام از تعلیقی‌های تهیه‌شده از درون صافی استات سلولزی ((Cellulose Acetate (CA)) تحت فشار ثابت عبور داده شدند. در نتیجه این امر، غشای کامپوزیتی از لایه‌های اکسید گرافنی متصل شده با مونومرهای دی‌آمین بر روی سطح صافی شکل می‌گیرد (شکل ۸). در نهایت به منظور افزایش اتصالات عرضی در میان لایه‌های اکسید گرافن، غشای کامپوزیتی را به درون آن منتقل کردند [۱۲].

## ۲-۴ ایجاد GOF توسط روش صافش خلأ

در صافش تحت خلأ، محلول اکسید گرافنی توسط زیرلایه غشایی که به پمپ خلأ متصل گشته، تصفیه



شکل ۷ طرح‌واره ساختار GO و سه نوع غشای کامپوزیتی (GO-BDA, GO-EDA, GO-PPD) هر یک از GOFها از طریق اتصال عرضی با مونومرهای دی‌آمین EDA, BDA و PPD تشکیل شده است [۱۲].



شکل ۸ تصاویر SEM غشای کامپوزیتی GO و GOF. سطر اول: تصاویر از سطح، سطر دوم تصاویر از سطح مقطع. (الف و ت): تصویر فیلم GO بر روی CA. (ب و ج): تصویر چارچوب GO-EDA بر روی CA. (پ و چ): تصویر چارچوب GO-BDA بر روی CA و (ت و ح): تصویر چارچوب GO-PPD بر روی CA [۱۲].

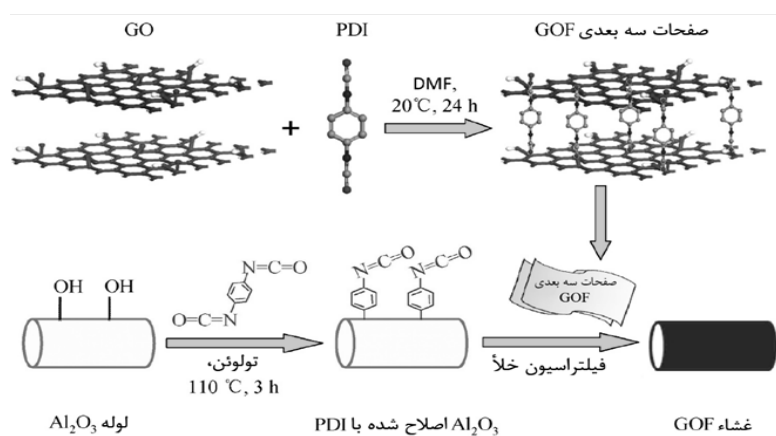
جلوی عبور سایر اجزا را به طور کامل بگیرد. از آن زمان تحقیقات به طور مداوم حول این ماده ادامه یافته، ویژگی‌های غشایی عالی این ماده نمایان گشته است [۲۲]. با این حال از آنجایی که پیوستگی فیلم اکسید گرافنی منحصراً توسط برهم‌کنش‌های میان پیوندهای هیدروژنی گروه‌های اکسیژن‌دار سطح اکسید گرافن حفظ شده است، این غشا فاقد استحکام ساختاری و فیزیکی شیمیایی است [۲۳]. همچنین این ماده به علت حضور فراوان عامل‌های اکسیژن‌دار بر روی سطح خود بسیار آب‌دوست بوده، تمایل بالایی به جذب آب دارد. از این رو در محیط‌های مرطوب یا آبی دچار تورم شده،

گرافن و محلول PDI در حلال DMF، تعلیقی همگنی از GOF به دست آورده، در ادامه با صاف کردن تعلیقی بر روی لوله اکسید آلومینیومی اصلاح شده با PDI، غشای GOF را به دست آوردند (شکل ۹) [۱۵].

### ۳ کاربردهای GOF

#### ۳-۱-۳ صافش غشایی توسط GOF

در سال‌های اخیر، اکسید گرافن توانایی بالایی را به عنوان غشای تصفیه آب از خود نشان داده است. در سال ۲۰۱۲، Neir و همکاران مشاهده کردند که غشای اکسید گرافنی، بخار آب را از خود عبور داده، می‌تواند



شکل ۹ طرح‌واره سنتز غشای GOF بر روی لوله اکسید آلومینیومی اصلاح شده با PDI به روش صافش خلأ [۱۵].

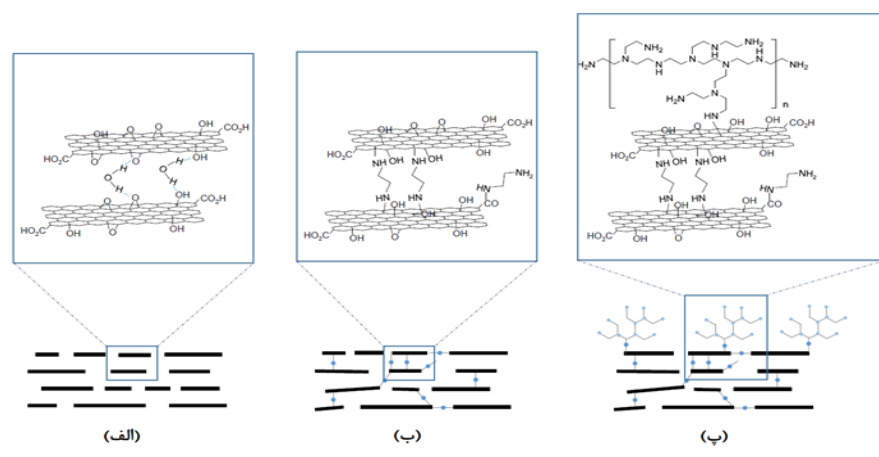
GOF را توسط پلی اتیلن ایمین هایپربرنج (HPEI)) به عنوان عامل باردار سطحی بهبود داده اند (شکل ۱۰). تشکیل اتصالات عرضی EDA میان صفحات GO، استحکام ساختاری و همچنین افزایش فاصله میان صفحات اکسید گرافن و در نتیجه نفوذپذیری بیشتر آب از ساختار GOF را موجب می شوند. این غشای نوین توسعه یافته، جریان آبی برابر با  $5/01 \text{ L/m}^2 \text{ h bar}$  از خود عبور داده، به خوبی یون های  $\text{Zn}^{2+}$ ،  $\text{Mg}^{2+}$ ،  $\text{Pb}^{2+}$ ،  $\text{Ni}^{2+}$ ،  $\text{Cd}^{2+}$  را دفع می کند [۲۳].

در یکی دیگر از تحقیقات انجام شده، Feng و همکاران، عملکرد چارچوب GOF را در روش تراوش تبخیری (Pervaporation) مورد بررسی قرار داده اند. روش تراوش تبخیری به علت مصرف انرژی پایین و سهولت عملکرد، به طور گسترده در جداسازی انواع مخلوط های آب و مواد آلی مورد استفاده قرار می گیرد. به تازگی نیز، این روش به عنوان روشی امیدوارکننده در نمک زدایی از آب مطرح شده است. غشای توسعه یافته GOF، با توجه به دارا بودن ساختار سه بعدی، مانع کمتری نسبت به انتقال جرم از خود نشان می دهد، بنابراین جریان آب عبوری از این ساختار می تواند به طور چشمگیری افزایش یابد. طبق نتایج به دست آمده، جریان آب عبوری از غشای GOF با ضخامت  $18 \mu\text{m}$ ، برابر با  $\text{kg/m}^2$   $11/4 \text{ h}$  و بازدهی دفع نمک آن در غلظت  $3/5 \text{ wt}\%$  آب دریا، برابر با  $99/9$  درصد بوده است. علاوه بر این،

عملکرد مورد نظر ماده را تضعیف می کند [۲۴]. بنابراین می بایست توسط روش هایی، طراحی غشاهای اکسید گرافنی بهبود داده شود تا پایداری آن در شرایط مختلف حفظ شود.

ساختارهای GOF به علت پیوندهای کووالانسی میان لایه های GO از استحکام و پایداری مناسبی حتی در ضخامت های کم برخوردار هستند. بنابراین انتخابی مناسب به عنوان غشای تصفیه آب محسوب می شوند [۱۵، ۵]. دو عامل آب گریزی گرافن و امکان تغییر چگالی پیوندهای پیونددهنده ها در میان صفحات، تصفیه و نفوذپذیری عالی آب را در این ساختار موجب می شوند. مطالعات عددی انجام شده، نمک زدایی بی عیب و نقص و نفوذپذیری  $100$  برابری این ماده را نسبت به غشاهای مرسوم اسمز معکوس نشان می دهند. شبیه سازی های صورت گرفته بر روی این ماده حاکی از آن هستند که عبور آب از درون ساختار GOF با تغییر چگالی پیونددهنده های میانی و تغییر ضخامت غشای توانا از  $5$  تا  $400 \text{ L/cm}^2 \text{ day MPa}$  تغییر کند، در عین حال که این غشا می تواند از عبور  $100$  درصدی نمک های آب جلوگیری کند [۲].

Zhang و همکارانشان از دانشگاه ملی سنگاپور در اقدامی، توسط GOF نوعی غشای نانوصافش تصفیه آب ساخته اند. آن ها برای اتصال صفحات اکسید گرافن از اتیلن دی امین ((EDA) Ethylenediamine)) استفاده کردند، در ادامه برای بهبود عملکرد این غشا، سطح



شکل ۱۰ طرح واره (الف) اکسید گرافن، (ب) اکسید گرافن و اتصالات عرضی EDA، (پ) اکسید گرافن، اتصالات عرضی EDA و عامل های سطحی HPEI [۲۳].



بر روی اکسید گرافن کاهش یافته می‌تواند کارایی الکتروشیمیایی الکترودهای پایه گرافنی را با افزایش جذب سدیم، در باتری‌های سدیم یونی بهبود دهد. با این حال در دوره‌های طولانی مدت پُر و خالی شدن، الکترودهای گرافنی، احتمالاً به علت متراکم شدن صفحات حین چرخه‌های متوالی، اغلب کاهش تدریجی در ظرفیت اولیه از خود نشان می‌دهند. بنابراین استفاده از ساختارهای گرافنی پایدار، با فاصله میانی افزایش یافته می‌تواند عملکرد این گونه باتری‌ها را بهبود دهد. استفاده از عامل‌های ستون‌ساز در میان صفحات اکسید گرافنی رویکردی مطلوب برای دستیابی به چنین موادی با ساختار صلب، است. این ساختارها می‌توانند به صورت برگشت‌پذیر، حین فرایندهای الکتروشیمیایی یون‌ها را در خود جای دهند. از این رو Kumar و همکارانش از دانشگاه کوئینزلند در سال ۲۰۱۷ به صورت عملی و همچنین به کمک روش محاسبات نظری تابع چگالی (DFT)، نشان داده‌اند که استفاده از اجزای آلی نظیر پورفیرین (Porphyrin) به عنوان ستون‌هایی در میان صفحات اکسید گرافن، روش نویدبخشی برای توسعه الکترودهای آندی پایدار با بازدهی بالا در باتری‌های سدیم-یونی است. سل ساخته شده توسط آن‌ها ظرفیتی برابر با  $200 \text{ mA h/g}$  داشته، چگالی جریان آن  $100 \text{ mA h/g}$  است. میزان افت ظرفیت این الکتروود حتی پس از  $700$  چرخه پُر و خالی شدن ناچیز بوده است. همچنین ظرفیت ویژه سل پس از رهاسازی آن به مدت یک ماه پایدار مانده است. هر دو نتایج از آزمایش عملی و محاسبات DFT نشان داده‌اند که بازدهی برتر به دست آمده (پایداری و ظرفیت) آند ساخته شده از چارچوب اکسید گرافنی پورفیرینی ناشی از افزایش فضای میانی لایه‌ها بوده است [۲۵].

### ۳-۳ GOF در جذب و ذخیره سازی گاز

یکی از رویکردهای اساسی کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای در جو، کاهش مصرف سوخت‌های فسیلی در وسایل نقلیه است. وسایل نقلیه و سامانه‌هایی که در آن‌ها از هیدروژن به عنوان سوخت استفاده می‌شود، تنها پسماندی که برجای می‌گذارند آب است. چالش اساسی در طراحی و ساخت چنین سامانه‌هایی، ذخیره هیدروژن به اندازه کافی و قابل رقابت با وسایل نقلیه فسیلی است. متأسفانه مواد موجود کنونی، توانایی ذخیره سازی مقدار لازم هیدروژن را در شرایط فناورانه مفید ندارند. بنابراین

غشای GOF مورد بررسی پایداری بالایی در نمک‌زدایی از آب دریا از خود نشان داده است. عملکرد جداسازی عالی همراه با ثبات بالا و فرایند ساخت آسان، همگی حاکی از آن هستند که چارچوب GOF توسعه یافته، می‌تواند غشایی ایده آل برای نمک‌زدایی از آب دریا و آب‌های شور باشد [۱۵].

Hua و همکاران نیز کارایی GOF در آب‌زدایی از چند نوع الکل مختلف را به روش تراوش تبخیری، مورد آزمایش قرار دادند. ایشان برای ساخت GOF از پیونددهنده‌های آلدهیدی استفاده کردند. طبق نتایج به دست آمده غشای کامپوزیتی GO و آلدهید، در مقایسه با غشای GO خالص، به مراتب عملکرد جداسازی بهتری از خود نشان می‌دهد. یکی از غشاهای مورد آزمون، غشای GO-GTA است. این غشا نه تنها عملکرد خوبی در آب‌زدایی از اتانول، ایزوپروپیل و بوتانول داشته، بلکه در طول مدت آزمون  $160$  ساعته، برای آب‌زدایی اتانول در دمای  $60$  درجه، پایداری نسبتاً خوبی از خود نشان داده است. غشاهای GO خالص به علت فشردگی نامطلوب و ضخامت بالا، جریان پایینی را از خود عبور داده، گزینش‌پذیری نسبتاً ضعیفی دارند. علاوه بر این عامل اصلی نگه‌دارنده صفحات در کنار یکدیگر نیروی جاذبه‌ی ضعیف واندروالسی است و از این رو پایداری غشای GO در روش تراوش تبخیری مبهم است. در GOF به کمک پیوندهای کووالانسی می‌توان صفحات GO را محکم به یکدیگر چسباند و غشای GO باثبات‌تری برای کاربردهای طولانی مدت ایجاد کرد. بنابراین غشاهای نوین GOF کامپوزیت شده توسط عامل‌های آلدهیدی، با دارا بودن میکروساختار قابل کنترل، توانایی بالایی برای جداسازی الکل و سوخت‌های زیستی داشته و ممکن است درک جدیدی را از طراحی غشاهای نسل آینده به وجود آورند [۳].

### ۳-۲ GOF در باتری‌های لیتیوم-یونی

در حالی که گرافیت به عنوان الکتروودی متداول در باتری‌های لیتیوم-یونی مورد استفاده قرار می‌گیرد، ولی در باتری‌های سدیم یونی، به علت داخل نشدن سدیم در میان لایه‌ها، نمی‌تواند ظرفیت مناسبی را از خود نشان دهد. از طرفی، اخیراً الکترودهای کم‌لایه گرافنی در ذخیره‌سازهای سدیم یونی به عنوان الکترودهایی امیدوارکننده پدیدار شده‌اند. مدل‌سازی‌ها و کارهای آزمایشگاهی نشان داده‌اند که وجود عیوب

گاز دی‌اکسیدکربن است. از این رو، در سال‌های اخیر، مطالعات فراوانی به منظور توسعه و ایجاد ساختارهای نوین و مؤثر برای جذب این ماده انجام شده، تا به امروز ساختارهایی نظیر ژولیت‌ها، کربن‌های متخلخل و چارچوب‌های آلی-فلزی برای جذب  $\text{CO}_2$  مورد بررسی قرار گرفته‌اند. در ادامه روند این تحقیقات، دکتر Haque و همکارانش، کارایی مواد هیبریدی نوین GOF را در جذب  $\text{CO}_2$  مورد بررسی قرار داده‌اند. GOF تهیه شده سطحی برابر با  $506 \text{ m}^2/\text{g}$  داشته است، که حدود ۱۱ برابر بیش از اکسید گرافن با سطح  $46 \text{ m}^2/\text{g}$  است (شکل ۱۱). این نشان‌دهنده آن است که اصلاح سطحی اکسید گرافن و قرارگیری پیوند دهنده‌های آلی اسید برونیک در بین صفحات، روشی مؤثر برای ایجاد ساختارهای متخلخل اکسید گرافن با سطحی بالا است. GOF سنتز شده نسبت به GO (با ظرفیت جذب  $0.94 \text{ mmol/g}$ )، ظرفیت جذب  $\text{CO}_2$  بالاتری را برابر با  $4.95 \text{ mmol/g}$  از خود نشان می‌دهد (شکل ۱۱)، که این مقدار جذب از بسیاری دیگر از مواد متخلخل پایه کربنی بیشتر است [۱۷].

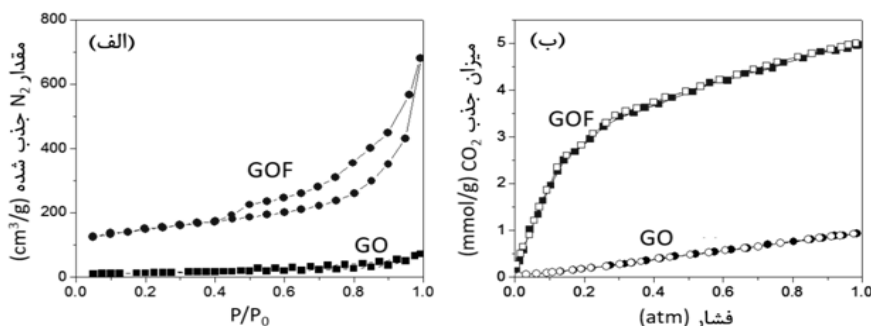
### ۳-۴ GOF در فرایندهای کاتالیزوری

مواد سه‌بعدی پایه گرافنی با ساختارهای متخلخل، به علت سطح بالا، چگالی جرمی پایین، تخلخل قابل کنترل و استحکام مکانیکی خوب، خود را به عنوان بستر مناسبی برای کاتالیز ناهمگن نشان داده‌اند، به ویژه وجود ساختارهای متخلخل که می‌تواند برای تثبیت نانوذرات فلزی و کنترل رشدشان به کار رود. باین حال بسیاری از این ساختارها توسط برهم‌کنش‌های غیر کووالانسی نظیر الکترواستاتیک، پیوند هیدروژنی و واندروالسی شکل گرفته‌اند. بنابراین حین فرایندهای کاتالیزوری

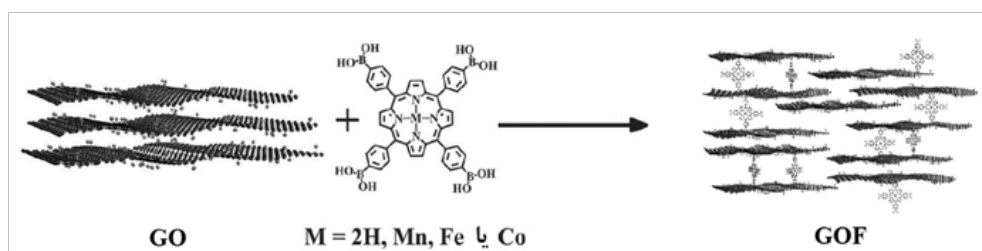
نیاز مبرمی به ایده‌ها و موادی نوین برای حل مشکل ذخیره‌سازی هیدروژن وجود دارد [۷].

در چارچوب‌های اکسید گرافنی، برخلاف اکسید گرافن که به علت حضور گروه‌های اکسیژنی و هیدروکسی، فضای کافی برای جذب هیدروژن وجود ندارد [۷]، حضور ساختارهای سه‌بعدی و فضای ایجاد شده در میان لایه‌های گرافنی که به‌طور عمده ناشی از واحدهای میانی آلی است، می‌تواند بستر مناسبی برای جذب هیدروژن فراهم آورد. با به‌کارگیری عامل‌های میانی مختلف می‌توان فاصله صفحات گرافنی را برای دستیابی به حالت بهینه جذب هیدروژن بر روی هر دو سطح گرافن کنترل کرد که این مقدار جذب می‌تواند با چارچوب‌های آلی-فلزی (Metal-organic Framework) قابل مقایسه بوده، تا دو برابر مواد متخلخل کربنی معمول باشد [۱]. البته Burrell و همکارانش با به‌کارگیری محاسبات DFT ظرفیت ایده‌آل جذب هیدروژن توسط GOF را در دمای  $77 \text{ K}$  و فشار  $1 \text{ bar}$  برابر با  $6/1 \text{ wt}\%$  تخمین زده‌اند، که این مقدار بیش از تمام مواد متخلخل دیگر شناخته‌شده تاکنون است [۷]. Kim و همکارانش با مقایسه GOFهای مختلف ایجاد شده از قرارگیری سه نوع عامل دی‌آمینوآلکان (Diaminoalkane) مختلف در میان لایه‌های اکسید گرافن، فاصله بهینه میانی برای حداکثر شدن جذب هیدروژن را برابر با  $6/3 \text{ \AA}$  گزارش کرده‌اند، نتایج کار ایشان اهمیت فاصله میان لایه‌ای را در طراحی مواد جاذب هیدروژن نشان می‌دهد [۱، ۲۶].

یکی دیگر از راه‌های مؤثر پیشنهاد شده برای مقابله و کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای در جو، جذب و حبس



شکل ۱۱ الف) هم‌دمای جذب و واجذب نیتروژن برای GO و GOF در دمای  $77 \text{ K}$ ، ب) هم‌دمای جذب و واجذب  $\text{CO}_2$  برای GO و GOF در دمای  $298 \text{ K}$  [۱۷].



شکل ۱۲ طرح‌واره ساختار و اجزای تشکیل‌دهنده GOF با عامل‌های میانی آلی پورفیرین [۲۷].

که برای طیف گسترده‌ای از کاربردهای عملی باید جذاب باشد [۱۸].

در سال ۲۰۱۵ طی فرایندی از عامل‌های پورفیرینی برای متصل ساختن صفحات اکسید گرافن به یکدیگر استفاده شده است. این نوع از مواد آلی، به علت دارا بودن ویژگی‌های شگفت‌انگیز نوری، الکترونیکی و کاتالیزوری، به صورت گسترده در سنتز مواد متخلخل نظیر چارچوب‌های آلی-فلزی، چارچوب‌های آلی کووالانسی (COF) و پلیمرهایی با حفرات ریز و متوسط مزدوج (Conjugated Microporous Polymer) استفاده می‌شوند. همچنین اخیراً گمانه‌زنی‌های فراوانی برای جایگزین ساختن کاتالیزورهای پلاتینی در پیل‌های سوختی با پورفیرین‌ها، مواد کربنی و کامپوزیت‌های آن، به منظور انجام واکنش کاتالیزوری کاهش اکسیژن (ORR) صورت گرفته است. Yao و همکاران، برای ساخت GOF از پورفیرین 5,10,15,20-tetrakis[4-(Dihydroxyboryl)](phenyl)(TBPP) و مشتقات منگنز، آهن و کبالت آن به عنوان مولکول‌های ستون ساز در میان صفحات اکسید گرافن استفاده کرده‌اند (شکل ۱۲). این نوع از GOF ها فاصله میانی زیادی داشته، بنابراین از سطح ویژه بسیار بالاتری نسبت به اکسید گرافن برخوردار هستند. از آنجایی که اجزای اکسید گرافنی کاهش یافته می‌توانند کاتالیزورهایی با هدایت الکتریکی بالاتر برای انتقال بار فراهم آورند، بنابراین به منظور دستیابی به خواص الکتریکی بهتر از شکل کاهش یافته GOF بهره گرفته‌اند. rGOF، کاتالیزوری قوی برای واکنش ORR بوده، کارایی آن به نوع یون فلزی آن وابسته است. طی نتایج به دست آمده، rGOF کبالت قوی‌ترین فعالیت کاتالیزوری را دارا بوده، در حالی که rGOF آهن

ممکن است دوام کافی را نداشته باشند؛ ولی به کمک پیونددهنده‌ها می‌توان ساختارهایی کووالانسی ایجاد کرد که ثبات بالاتری داشته باشند [۱۸].

هر GOF، از الحاق لایه‌های اکسید گرافنی توسط پیوندهای کووالانسی با پیونددهنده‌هایی نظیر اسید برونیک ساخته می‌شود و می‌تواند استحکام ساختاری و حرارتی مناسبی ایجاد کند. Tran و همکارانش، نوعی کاتالیزور شامل نانوذرات پالادیوم کیسوله شده در داخل بستر GOF سنتز کرده‌اند (شکل ۴). ساختار متخلخل GOF، می‌تواند ورود تنظیم‌پذیر واکنش دهنده‌ها و رهایش قابل کنترل محصولات با اندازه مشابه به ابعاد منافذ را ممکن سازد. همچنین در این ماده بر اساس طول پیونددهنده‌های استفاده شده، فضای بین لایه‌ها و اندازه حفرات قابل کنترل است. به علاوه با توجه به درجه‌ی کاهش اکسید گرافن نیز می‌توان آب‌گریزی ساختار را تنظیم کرد. به علت این ویژگی‌ها، GOF، میزبان مناسبی برای محدود و بی‌حرکت کردن نانوذرات فلزی در کاتالیز ناهمگن محسوب می‌شود. کاتالیزور Pd-GOF ساخته شده توسط آن‌ها، بازدهی بالای کاتالیزوری را تحت شرایط مورد مطالعه مختلف از خود نشان داده است. چنین بازدهی بالایی، بایستی از پراکندگی یکنواخت نانوذرات پالادیوم و همچنین تثبیت مناسب آن‌ها در چارچوب در مقابل کلوخه شدن و شسته شدن نشأت گرفته باشد. علاوه بر این، کاتالیزور Pd-GOF، می‌تواند بدون هیچ افتی در عملکرد، حداقل در پنج چرخه دیگر مورد استفاده مجدد قرار گیرد. این یافته‌ها GOF را به عنوان چارچوبی مناسب برای میزبانی نانوذرات فلزات نجیب و ساخت نانوکاتالیزورهای دلخواه فلز-GOF با عملکرد و دوام بهبود یافته مبدل می‌سازد

نیز همچون گرافن از خواصی شگفت‌انگیز برخوردار است که از ساختمان منحصر به فرد GOF نشأت گرفته است. در این ساختمان صفحات اکسید گرافن توسط پیوند دهنده‌های آلی متنوع به صورت کووالانسی به یکدیگر متصل شده و ساختمانی مستحکم‌تر از گرافیت را با فضای میانی بیشتر تشکیل می‌دهند. این ساختارهای چارچوب مانند می‌توانند در زمینه‌های گوناگونی مورد استفاده قرار گرفته، کاربردهای بسیاری داشته باشند، کاربردهایی در حوزه‌ی غشاهای تصفیه آب، ذخیره‌سازی و جذب گاز، فرایندهای کاتالیزوری و باتری‌ها. از آنجایی که این گونه از مواد فرایند سنتز آسانی داشته، هزینه کمی دارند، انتظار می‌رود قابلیت تولید انبوه را داشته، به زودی مراحل تجاری‌سازی را طی کنند.

می‌تواند بالاترین بازدهی کاتالیزوری را داشته باشد. میکروساختارهای متخلخل و تکه‌های پورفیرنی در این ماده به منظور اصلاح و تنظیم عملکرد کاتالیزوری قابل کنترل هستند. این تحقیق بینش جدیدی را برای توسعه GOFها با استفاده از مولکول‌های چند حلقه‌ای ماکروسیکلیک (Macrocyclic) فراهم آورده، نشان‌دهنده کاربردهای امیدوارکننده این ماده در فرایندهای الکتروکاتالیزوری است [27].

#### ۴ نتیجه‌گیری

در این پژوهش، تنوعی از چارچوب‌های کامپوزیت پلیمری اکسید گرافن مورد بحث و بررسی قرار گرفتند، همان‌طور که انتظار می‌رفت این ساختار فوق‌العاده

## مراجع

- Li F., Jiang X., Zhao J., Zhang S., Graphene Oxide: A Promising Nanomaterial for Energy and Environmental Applications, *Nano Energy*, 16, 488-515, **2015**.
- Nicolaï A., Sumpter B.G., Meunier V., Tunable Water Desalination Across Graphene Oxide Framework Membranes, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16, 8646-8654, **2014**.
- Hua D., Rai R.K., Zhang Y., Chung T.S., Aldehyde Functionalized Graphene Oxide Frameworks as Robust Membrane Materials for Pervaporative Alcohol Dehydration, *Chemical Engineering Science*, 161, 341-349, **2017**.
- Zhao J., Liu L., Li F., Graphene Oxide: Physics and Applications. Springer, Berlin, **2015**.
- Srinivas G., Burrell J.W., Ford J., Yildirim T., Porous Graphene Oxide Frameworks: Synthesis and Gas Sorption Properties, *Journal of Materials Chemistry*, 21, 11323-11329, **2011**.
- Zhou L., Zhao H., Liu Y., Li J., Shi H., Wu Y., Wei D., Synthesis of Graphene Oxide Frameworks and Their Application in Electrocatalytic Preparation of Hydrogen Peroxide, *Advanced Materials Research*, 1090, 43-49, **2015**.
- Burrell J.W., Gadipelli S., Ford J., Simmons J.M., Zhou W., Yildirim T., Graphene Oxide Framework Materials: Theoretical Predictions and Experimental Results, *Angewandte Chemie International Edition*, 49, 8902-8904, **2010**.
- Nishiyabu R., Shimizu A., Boronic Acid as an Efficient Anchor Group for Surface Modification of Solid Polyvinyl Alcohol, *Chemical Communications*, 52, 9765-9768, **2016**.
- Bull S.D., Davidson M.G., Van Den Elsen J.M., Fossey J.S., Jenkins A.T.A., Jiang Y.B., Kubo Y., Marken F., Sakurai K., Zhao J., James T.D., Exploiting the Reversible Covalent Bonding of Boronic acids: Recognition, Sensing, and Assembly, *Accounts of Chemical Research*, 46, 312-326, **2012**.
- Zhu P., Sumpter B.G., Meunier V., Electronic, Thermal, and Structural Properties of Graphene Oxide Frameworks, *The Journal of Physical Chemistry C*, 117, 8276-8281, **2013**.
- Mercier G., Klechikov A., Hedenström M., Johnels D., Baburin I.A., Seifert G., Mysyk R., Talyzin A.V., Porous Graphene Oxide/Diboronic Acid Materials: Structure and Hydrogen Sorption, *The Journal of Physical Chemistry C*, 119, 27179-27191, **2015**.
- Hung W.S., Tsou C.H., De Guzman M., *An Q.F., Liu Y.L., Zhang Y.M., Hu C.C., Lee K.R., Lai J.Y.*, Cross-Linking With Diamine Monomers to Prepare Composite Graphene Oxide-Framework Membranes with Varying d-Spacing, *Chemistry of Materials*, 26, 2983-2990, **2014**.
- Tsoufis T., Katsaros F., Sideratou Z., Romanos G., Ivashenko O., Rudolf P., Kooi B.J., Papageorgiou S., Karakassides M.A., Tailor-Made Graphite Oxide-DAB Poly (Propylene Imine) Dendrimer Intercalated Hybrids and Their Potential for Efficient CO<sub>2</sub> Adsorption, *Chemical Communications*, 50, 10967-10970, **2014**.
- Kumar R., Suresh V.M., Maji T.K., Rao C.N.R., Porous Graphene Frameworks Pillared by Organic Linkers with Tunable Surface Area and Gas Storage Properties, *Chemical Communications*, 50, 2015-2017, **2014**.
- Feng B., Xu K., Huang A., Covalent Synthesis of Three-Dimensional Graphene Oxide Framework (GOF) Membrane for Seawater Desalination, *Desalination*, 394, 123-130, **2016**.
- Chan Y., Hill J.M., Hydrogen Storage Inside Graphene-Oxide Frameworks, *Nanotechnology*, 22, 305403, **2011**.
- Haque E., Islam M., Pourazadi E., Sarker S., Harris A.T., Minett A.I., Yanmaz E., Alshehri S.M., Ide Y., Wu K.C.W., Kaneti Y.V., Boron-Functionalized Graphene Oxide-Organic Frameworks for Highly Efficient CO<sub>2</sub> Capture, *Chemistry-An Asian Journal*, 12, 283-288, **2017**.
- Tran T.P.N., Thakur A., Trinh D.X., Dao A.T.N., Taniike T., Design of Pd@Graphene Oxide Framework Nanocatalyst with Improved Activity and Recyclability in Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reaction, *Applied Catalysis A: General*, 549, 60-67, **2018**.
- Li M., Wang J., Jiao C., Wang C., Wu Q., Wang Z., Graphene Oxide Framework: An Adsorbent for Solid Phase Extraction of Phenylurea Herbicides from Water and Celery Samples, *Journal of Chromatography A*, 1469, 17-24, **2016**.
- Tang Y.P., Paul D.R., Chung T.S., Free-Standing Graphene Oxide Thin Films Assembled by a Pressurized Ultrafiltration Method for Dehydration of Ethanol, *Journal of Membrane Science*, 458, 199-208, **2014**.
- Tang B., Zhang L., Li R., Wu J., Hedhili M.N., Wang P., Are Vacuum-Filtrated Reduced Graphene Oxide Membranes Symmetric?, *Nanoscale*, 8, 1108-1116, **2016**.
- Joshi R.K., Alwarappan S., Yoshimura M., Sahajwalla V., Nishina Y., Graphene Oxide: The New Membrane Material, *Applied Materials Today*, 1, 1-12, **2015**.
- Zhang Y., Zhang S., Chung T.S., Nanometric Graphene Oxide Framework Membranes With Enhanced Heavy Metal

Removal Via Nanofiltration, *Environmental Science & Technology*, 49, 10235-10242, **2015**.

24. Zheng S., Tu Q., Urban J.J., Li S., Mi B., Swelling of Graphene Oxide Membranes in Aqueous Solution: Characterization of Interlayer Spacing and Insight into Water Transport Mechanisms, *ACS Nano*, 11, 6440-6450, **2017**.

25. Kumar N.A., Gaddam R.R., Suresh M., Varanasi S.R., Yang D., Bhatia S.K., Zhao X.S., Porphyrin-Graphene Oxide Frameworks for Long Life Sodium Ion Batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, 5, 13204-13211, **2017**.

26. Kim B.H., Hong W.G., Moon H.R., Lee S.M., Kim J.M., Kang S., Jun Y., Kim H.J., Investigation on the Existence of Optimum Interlayer Distance for H<sub>2</sub> Uptake Using Pillared-Graphene Oxide, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 14217-14222, **2012**.

27. Yao B., Li C., Ma J., Shi G., Porphyrin-Based Graphene Oxide Frameworks With Ultra-Large d-Spacings for the Electrocatalyzation of Oxygen Reduction Reaction, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17, 19538-19545, **2015**.