

مروری بر تولید و عملکرد نانوصفحات گرافن به منظور حذف آلایندہ‌های رنگی از فاضلاب‌های صنعتی

کیوان سهراب‌پور^۱، سمیه محمدی^{۲*}، الهام عبداله‌زاده شرقی^۳

۱- کارشناس ارشد مهندسی شیمی، دانشکده محیط زیست

۲- استادیار شیمی، دانشکده محیط زیست

۳- استادیار مهندسی شیمی، پژوهشگاه مواد و انرژی

تاریخ دریافت: ۹۴/۱۱/۰۷ تاریخ پذیرش: ۹۵/۰۶/۲۷

پیام‌نگار: s_mohammadi@coe.ac.ir

چکیده

گرافن در حکم عضوی از خانواده کربن با ساختار ورقه‌ای، توجه پژوهشگران را در زمینه حذف آلودگی‌های رنگی به خود جلب کرده است، ورود فاضلاب‌های رنگی به محیط زیست از جمله مشکلاتی است که جوامع امروزی با آن روبرویند. گرافن از اتم‌های کربن با هیبریدی شدن sp^2 تشکیل شده و برای جذب ترکیبات حاوی حلقه‌های آروماتیک انتخاب مناسبی به‌شمار می‌آید. رنگدانه‌های آلی حاوی حلقه‌های آروماتیکی‌اند و به واسطه برهمکنش‌های $\pi-\pi$ با گرافن، به آن جذب می‌شوند. تحقیقات زیادی بر استفاده از گرافن به صورت ذرات پراکنده شده به منظور حذف آلایندہ‌های صنعتی انجام شده و نتایج حاکی از آنند که با بازدهی مطلوبی این مواد را جذب می‌کنند. تاکنون، آنچه بهره‌گیری از گرافن را در صنعت محدود کرده، هزینه گزاف تولید و پراکنش نامطلوب آن، در آب است. در این مقاله، پاره‌ای از دستاوردها در زمینه‌های تولید و به‌کارگیری گرافن به منظور حذف آلایندہ‌های رنگی مرور خواهد شد.

کلیدواژه‌ها: نانوصفحات گرافن، فاضلاب رنگی، حذف رنگ، جذب سطحی.

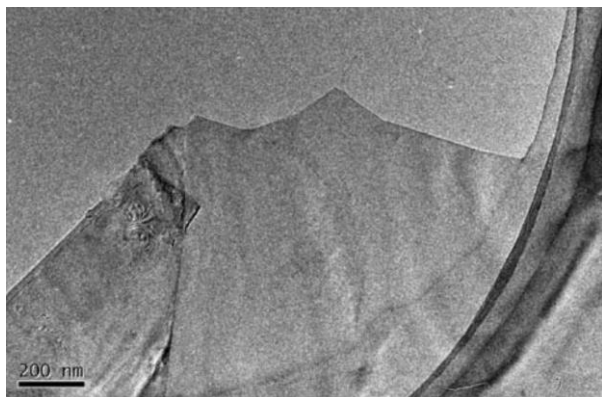
۱. مقدمه

شیمیایی مصرفی در صنعت و کاربرد روش‌های گوناگون در تولید، کیفیت آلودگی فاضلاب‌های صنعتی بسیار متنوع است و به صنعت مربوطه بستگی زیادی دارد. در فاضلاب خروجی بسیاری از صنایع آلودگی رنگی وجود دارد. بیشتر رنگ‌های آلی ساختار پیچیده آروماتیکی دارند که نسبت به نور، تخریب‌های زیستی، ازون، و سایر محیط‌های تجزیه مقاوم‌اند. در واقع رنگدانه‌های به‌کار رفته در صنایع نساجی به سه دسته رنگ‌های آنیونی، کاتیونی و غیریونی تقسیم‌بندی می‌شوند. بیشتر رنگدانه‌های آنیونی فعال و اسیدی‌اند و

به طور کلی آب آلوده یا فاضلاب، بنابر تعریف، عبارت است از آبی که در اثر مصارف گوناگون و ورود مواد خارجی کیفیت آن تغییر یافته و برای مصارف پیش از این تغییر غیر قابل استفاده شده باشد. فاضلاب‌های صنعتی در اثر مصرف آب در فعالیت‌های صنعتی و در طول مراحل مختلف تولید ایجاد می‌شوند و گاهی خطرناک‌ترین فاضلاب‌ها را تشکیل می‌دهند. با توجه به تنوع بسیار گسترده مواد

* البرز، دانشکده محیط زیست، گروه مهندسی محیط زیست

گرافن در سال ۲۰۰۴ توسط گیم^{۱۱} و نووسلوو^{۱۲} دنیای جدیدی را بر پژوهشگران گشود. بنابراین، گرافن یک تک‌لایه کربنی دو بعدی است که اتم‌های کربن در یک ساختار فشرده ۶ ضلعی با هیبریدشدگی sp^2 از طریق پیوندهای قوی درون صفحه‌ای σ و برون صفحه‌ای π به هم متصل شده‌اند. البته، ذرات حاوی بیش از ۱۰ لایه گرافن به عنوان گرافیت نازک لایه و با ساختار ۳ بعدی شناخته می‌شوند، ولی در عمل تولید انبوه صفحات گرافن با تعداد لایه‌های کمتر از ۱۰، بسیار دشوار است. در شکل (۱)، عکس گرفته شده از ورقه گرافنی به کمک میکروسکوپ الکترونی عبوری را مشاهده می‌کنید [۲۱-۱۲].



شکل ۱. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از ورقه گرافنی.

در مقایسه با جاذب‌های قدیمی مانند کربن فعال و خاک رس، گرافن به دلیل پایداری فیزیکی-شیمیایی^{۱۳} مطلوب، انتخاب‌پذیری گسترده و تنوع در ساختار، جذابیت بیشتری برای پژوهش و به‌کارگیری دارد. گرافن، به دلیل پایداری شیمیایی بسیار گسترده شناخته شده است، اما مقاومت آن نسبت به اکسیژن و مواد اکسیژنه کم است، از این رو با تبدیل از هیبریدشدگی sp^2 به sp^3 ، به مشتقات دیگری تبدیل می‌شود (شکل (۲)) که قابلیت اصلاح و دستکاری خواص سطحی آن را فراهم می‌آورد. از این رو، انتخاب مناسبی به منظور استفاده به عنوان جاذب محسوب می‌شود [۲۱].

در این مقاله، روش‌های تولید، به‌کارگیری و عملکرد نانوصفات گرافن و مشتقات آن در جذب رنگ از فاضلاب‌های رنگی مرور شده است.

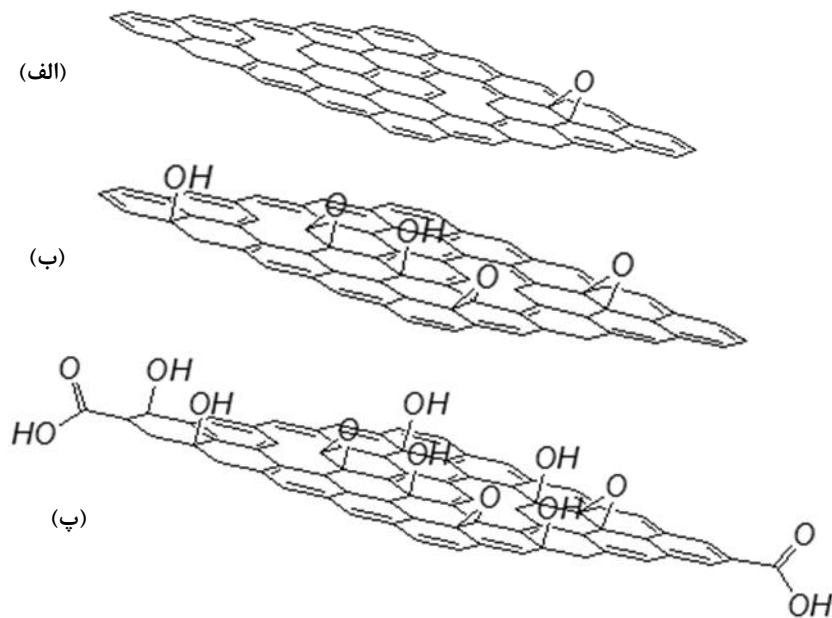
رنگدانه‌های بازی تنها رنگدانه‌ها در دسته رنگدانه‌های کاتیونی به‌شمار می‌آیند؛ اما رنگدانه‌های غیر یونی، رنگدانه‌هایی‌اند که در آب یونیده نشده ولی قابل پراکنش‌اند. گروه عاملی رنگزا در هر دو دسته از رنگدانه‌های یونی و غیر یونی شامل گروه آزو هستند که در آن حلقه‌های آروماتیک از طریق پیوندهای $(N=N)$ و آنتراکینون^۱ که از طریق پیوندهای کینونی به هم متصل شده‌اند. علاوه بر این، تصفیه فاضلاب‌های حاوی رنگ، از این جهت نیز با اهمیت‌تر از فاضلاب‌های بی‌رنگ‌اند که وجود مقادیر کمی از رنگ (زیر ۱ ppm) نیز به صورت کاملاً واضحی در منابع آبی قابل تشخیص‌اند و می‌تواند آثار جدی بر محیط زیست آبی وارد آورد [۱].

روش‌های مرسوم برای حذف رنگ شامل: جذب، لخته‌سازی، اکسایش شیمیایی با ازن، معرف فنتون، و فرایندهای اکسایش پیشرفته است که این روش‌ها نسبتاً پرهزینه و دارای مشکلات عملیاتی مختلفی‌اند و گاهی بازدهی بسیار کم دارند [۸-۲]. از جمله این روش‌ها، روش جذب به دلیل سادگی راه‌اندازی، کنترل مناسب بر فرایند و هزینه اولیه نسبتاً مناسب، توجه صنایع را به خود جلب کرده است. از جمله موادی که برای جذب از آنها استفاده می‌شود، می‌توان به کربن فعال^۲، زغال کک^۳، سیلیکازل^۴، کیتوسان عامل‌دار شده با پلی‌اکریل‌آمید^۵ و کیتوسان پیوند شده با پلی‌متیل‌متاکریلات^۶ اشاره کرد [۹-۱۱].

در سال‌های اخیر، چون خانواده کربن از قابلیت تبدیل به تمام هیبریدی شدن sp ، sp^2 و sp^3 برخوردارند و بنابراین می‌توانند تحت انواع واکنش‌های اصلاحی قرار گیرند و گستره وسیعی از خواص را داشته باشند، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. گرافیت، نانولوله‌های کربن^۷ شامل تک دیواره^۸، چند دیواره^۹ و فولرن‌ها، جمله‌ای پایه کربنی دارند و توجه بسیاری را به خود جلب کرده‌اند. نام "گرافن"^{۱۰} نخستین بار در سال ۱۹۸۷ به منظور توصیف تک ورقه‌های گرافیت مطرح شد و گمان می‌کردند یک ماده فرضی است و نمی‌تواند در شرایط معمولی پایدار باشد. اما کشف تجربی

1. Anthraquinone
2. Activated Carbon
3. Peat
4. Silica Gel
5. Poly(Acrylamide) Functionalized Chitosan
6. Poly(Methylmethacrylate) Grafted Chitosan
7. Carbon Nanotubes (CNT's)
8. Single-Wall Carbon Nanotube (SWCNT)
9. Multi-Wall Carbon Nanotube (MWCNT)
10. Graphene (G)

11. Geim
12. Novoselov
13. Physico-Chemical Stability



شکل ۲. (الف) ساختار شیمیایی گرافن؛ (ب) گرافن اکسید احیا شده؛ و (پ) گرافن اکسید.

۲. روش های تولید گرافن

تاکنون برای تولید گرافن عمدتاً از چهار روش رسوب بخار شیمیایی^۱، رشد همبافته^۲، لایه برداری فاز مایع^۳ گرافیت و کاهش گرافن اکسید به گرافن بهره گرفته شده است که مختصر آن در جدول (۱) درج شده است [۲۹-۲۱].

۱-۲ رسوب گذاری بخار شیمیایی (CVD)

CVD روشی است که به نحوی گسترده برای ته‌نشینی و یا رشد نازک پوسته‌های، از پیش ماده‌های مختلف در فاز جامد، مایع یا گازی به کار گرفته می‌شود. نوع پیش ماده معمولاً با معیار موجود بودن ماده قابل استفاده که بتواند فیلم مورد نظر را تشکیل دهد و برای کاربرد خاص مقرون به صرفه باشد تعیین می‌شود. انواع مختلفی از فرایندهای CVD نظیر گرمایی، تسهیل شده توسط پلاسما^۴، دیواره سرد، دیواره گرم، واکنشی و بسیاری دیگر یافت می‌شوند [۳۰، ۳۱].

اختلاف اصلی در تجهیزات CVD مربوط به پیش ماده‌های مختلف

1. Chemical Vapor Deposition
2. Epitaxial Growth
3. Liquid-Phase Exfoliation
4. Plasma Enhanced CVD

در سامانه گازرسانی است. در مورد پیش ماده جامد، جامد می‌تواند ابتدا بخار و سپس به محفظه رسوبگذاری منتقل شود، یا این که با بهره‌گیری از حلالی مناسب حل و به بخارکننده برده و سپس به محفظه رسوب انتقال داده شود [۳۲].

۲-۱-۱ CVD گرمایی بر روی فلز

نخستین تحقیقات در زمینه رشد گرافن بر سطح فلز، بیشتر به منظور دستیابی به فهم عمیق‌تر فعالیت‌های کاتالیستی و گرمایی^۵ سطوح فلزی در حضور کربن انجام شد؛ اما از سال ۲۰۰۴ روند تحقیقات بر رشد گرافن تمرکز یافت [۳۳].

از پژوهش‌ها چنین برمی‌آید که CVD در فشار پایین بر تک بلورهای ایریدیم (III) (با وجود کناره‌های ناموزون آن) با استفاده از پیش ماده اتیلن، گرافنی با ساختار همگون به دست می‌دهد. اما با وجود آن که به طور قطع می‌توان به دلیل حلالیت کم کربن، در رشد گرافن به صورت CVD از ایریدیم بهره گرفت، اما به دلیل بی‌میلی شیمیایی ایریدیم، انتقال گرافن به زیرلایه دیگر با رشد لایه‌های بعدی بسیار دشوار است. رشد گرافن روی نیکل (Ni) و کبالت (Co)، که ارزان‌تر از ایریدیم‌اند، و خواص مورد توجهی برای

5. Thermoionic

جدول ۱. خلاصه روش‌های مورد استفاده در تهیه گرافن.

روش‌های تهیه	توضیحات
رسوب‌گذاری بخار شیمیایی (CVD) [۳۰، ۳۱]	بهره‌گیری از پیش‌ماده یاتیلن بر روی تک بلورهای ایریدیم (III)
CVD تسهیل شده توسط پلاسما (PECVD) [۳۳]	تولید رسوب بخار شیمیایی با استفاده از پلاسما ناشی از پیش‌ماده گازی فعال
CVD پلاسمای جفت شده القایی [۴۴]	رشد گرافن بر قرص‌هایی با قطر ۱۵۰ mm از جنس سیلیکون و یا استفاده از میکروموج
رشد همبافته [۵۶، ۵۷]	استفاده از حلالیت کربن در زیرلایه‌های مختلف و تشکیل جزیره‌های گرافنی بر روی فلزاتی چون رودنیم، نیکل و سیلیکون کاربرد
سوسپانسیون کلئیدی [۲۱]	استفاده از حلال مناسب به همراه گرافن و گرافن اکسید
روش تخلیه قوس الکتریکی [۲۱]	استفاده از تخلیه از طریق قوس الکتریکی جریان قوی بین دو الکترود آند و کاتد گرافیتی
پرپر شدگی الکتروشیمیایی [۲۱]	استفاده از دو نوع الکترولیت مختلف شامل مایعات یونی و اسیدهای مائی
روش انفجاری [۲۱]	استفاده از گرافیت، اسید نیتریک و CH_3NO_2
پرپر شدگی گرمایی [۲۱]	اکسایش، انبساط گرمایی و استفاده از امواج فرا صوتی
پرپر شدگی شیمیایی [۲۱]	احیای صفحات پراکنده شده گرافیت اکسید در آب با استفاده از هیدرازین هیدرات
پرپر شدگی مکانیکی [۲۱]	ورقه ورقه کردن از طریق لایه برداری با استفاده از نوار چسب، نوک میکروسکوپ، نیروی اتمی و لبه‌های تیز مانند الماس و شیشه

رشد دارند، با چالش‌های خاص خود روبه‌رویند. مثلاً، گاه شاهد رشد گرافن‌های کم‌لایه (FLG's)^۱ هستیم و گرافن‌های تک لایه (SLG)^۲ نیز رشدی ناهمگون خواهند داشت. بنابراین، در حالی که در چندین مقاله انتشار یافته، رشد با روش رسوب‌گذاری بخار شیمیایی در دمای زیاد روی نیکل و کبالت گزارش شده‌است، در واقع فرایند فقط عبارت است از ته‌نشینی کربن که به تولید گرافن چندلایه منجر می‌شود و سنتز گرافن تک‌لایه یکپارچه در آن انجام نخواهد شد [۴۱-۳۰، ۳۴].

نخستین رشد CVD همگن با سطح رویه بزرگ (2cm^2) گرافن بر روی سطح یک فلز، در سال ۲۰۰۹ توسط لی^۳ و همکارانش روی سطح ورقه فلزی چند بلوری مس (Cu) گزارش شد که ناشی از حلالیت پایین کربنی و ته‌نشینی کاتالستی گرمایی متان بود. این فرایند، تقریباً خود محدودکننده است، زیرا در بیشتر موارد، به محض پوشیده شدن سطح مس از گرافن (حدود ۵٪ از سطح پوشیده شده شامل گرافن ۳ لایه (3LG)^۴ و گرافن دولایه (BLG)^۵)، رشد متوقف می‌شود [۳۱، ۴۳].

۲-۱-۲ CVD تسهیل شده توسط پلاسما (PECVD)

یکی از رایج‌ترین و کم‌هزینه‌ترین روش‌های CVD، روش PECVD است. تولید پلاسما از پیش‌ماده گازی فعال این امکان را فراهم می‌آورد که رسوب نسبت به CVD گرمایی، در دمای پایین‌تری حاصل شود. با این حال، از آنجا که پلاسما می‌تواند به وسایل مورد استفاده صدمه وارد آورد، باید فرایندها و تجهیزات چنان طراحی شوند که این آسیب‌ها به کمترین مقدار رسانده شوند. همچنین باید توجه داشت که تجهیزات، با ماده‌ای که در تلاش برای رسوب‌گذاری آن هستیم و شیمی پیش ماده مورد استفاده همخوانی داشته باشند. به نظر می‌رسد، از آنجا که گرافن یک ماده تک عنصره است،

۱. Few Layer Graphen
2. Single Layer Graphen
3. Li

4. 3-Layer Graphene
5. Bilayer Graphene

دشواری زیادی در طراحی فرایند و تجهیزات PECVD بر سر راه آن وجود نداشته باشد [۴۴].

در تحقیقی گرافن از طریق PECVD و با استفاده از پیش ماده متان در دمایی پایین به اندازه 500°C رشد داده شد، اما هنوز به اندازه گرافن حاصل از لایه برداری یا CVD گرمایی [۴۵،۴۶] از کیفیت مطلوب برخوردار نبود. با این وجود، کیم^۱ و همکارانش نشان دادند که رشد می‌تواند دردمای پایین صورت گیرد و ممکن است ماده برای کاربردهایی مناسب باشد که الزامات سختگیرانه صنایع الکترونیک را ندارد [۴۵].

در تحقیقی دیگر، CVD پلاسمای جفت شده القایی^۲ (ICPCVD) نیز برای رشد گرافن بر قرص‌های 150mm^2 از جنس سیلیسیم (Si) به کار گرفته شد که نتیجه آن تولید ورقه‌های همگن گرافن بود [۴۷]. این فرایند هنوز تحت مطالعه است.

در سال ۱۹۹۸، بوردن^۳ و همکارانش SLG^۴ ساختار منحنی را به عنوان محصول جانبی PECVD کربن الماس گونه گزارش کردند [۴۸]. چند گروه دیگر از پژوهشگران، SLG^۵ و FLG^۵ عمودی را با استفاده از روش PECVD و امواج میکروموج روی زیرلایه‌های مختلف، شامل غیر کاتالیستی و زیرلایه‌های تشکیل دهنده کاربرد رشد دادند. هسته اصلی SLGها و FLGها روی سطح زیرلایه تشکیل شد، اما بعد، احتمالاً به دلیل غلظت بالای رادیکال‌های کربن، رشد خود را به صورت عمودی ادامه یافت؛ بنابراین آهنگ رشد بالایی مشاهده شد [۴۹-۵۶].

۲-۲ رشد همبافته

بهره‌گیری از حلالیت کربن در رشدمایه‌های^۶ مختلف، روشی است که از آن برای تولید لایه‌های گرافن کمتر استفاده می‌کنند. ابتدا فرایند با دادن گرمای زیاد به رشدمایه مورد نظر آغاز می‌شود، تا آن‌جا که برای کربن امکان حل شدن در آن را فراهم آورد. این گرما به خواص رشدمایه مورد استفاده به شدت بستگی دارد. منبع کربنی می‌تواند به صورت ساده، مثلاً با استفاده از مولکول‌های هیدروکربن به رشدمایه اضافه شود. سپس، تمام نمونه به آرامی سرد و باعث

1. Kim
2. Inductively Coupled Plasma CVD
3. Bourden
4. Single Layer Graphene
5. Few Layer Graphene
6. Substrate

کاهش حلالیت کربن در رشد می‌شود و در نتیجه اتم‌های کربن از توده‌ی ماده جدا می‌شوند و در سطح آن جزیره‌های گرافنی تشکیل می‌دهند. فلزات و ترکیب‌های متفاوتی مانند رودنیم، نیکل و سیلیکون کاربرد (SiC) را می‌توان در این فرایند به کار گرفت [۵۷-۵۶].

۲-۲-۱ رودنیم (Ru(0001))

ساتر^۷ و همکارانش در پژوهشی، رشد همبافته روی Ru را مطالعه کردند. در این پژوهش، کربن در دمای زیاد (بیش از 1423 کلوین) روی سطح Ru تجزیه شده و در نهایت در جسم جذب می‌شود. نمونه تا دمای 1098K سرد شده که در نتیجه اتم‌های کربن به سطح رانده می‌شوند. در این روش، مشاهده شد که جزیره‌های گرافنی از انباشته شدن گونه‌های کربنی در کناره‌ها، به صورت مجزا به وجود آمدند [۵۸].

۲-۲-۲ نیکل (Ni)

روند آزمایشی رشد گرافن روی Ni(III)، معمولاً با گرما دادن سطح تا دمای بالای 1170K آغاز می‌شود. در چند آزمایش، رشد گرافن تک‌لایه، دولایه و سه‌لایه مشاهده شد که البته تعداد لایه‌های رشد یافته به دما وابستگی شدیدی داشتند. رفتار Ni(III) برای تولید گرافن مشابه رودنیم بود؛ این روش از این قرار بود که کربن پس از اینکه رشدمایه تا 1200K به مدت ۱۰ دقیقه گرما داده شد، به آن جذب می‌شود. سپس، رشدمایه تا 1125K سرد شده و شکل گرفتن گرافن آغاز می‌شود تا در نهایت به صورت لایه کامل درآید. کاهش بیشتر دما تا 1050K به ایجاد لایه‌ی دوم گرافن، و نیز هسته تشکیل دهنده سومین لایه می‌انجامد. به نظر می‌رسد ساختار کناره‌های لایه‌های اول و سوم شش وجهی باشند، در حالی که برای لایه دوم چنین چیزی مشاهده نشد [۵۹-۶۰].

۲-۲-۳ سیلیکون کاربرد (SiC)

در این روش، گرما دادن سیلیکون کاربرد تا دماهای بالا به تعصید که سیلیکون از سطح SiC می‌انجامد و اتم‌های کربن باقیمانده، سطحی کربنی تشکیل می‌دهند. با کنترل شرایط رشد،

7. Sutter

حلال‌هایی مانند NMP^۳، DMF^۴ و GBL^۵ است که گرافیت در آن‌ها کاملاً پُرپر می‌شود. در بین این حلال‌ها، NMP به دلیل انرژی سطحی بالاتر از گرافیت که برای غلبه بر انرژی سطحی گرافیت کافی است، بالاترین بازده تولید گرافن را دارد [۶۵].

روش LPE با استفاده از گرافیت میان‌افزاء برای تولید گرافن، نخستین بار از جانب ویرکولیس^۶ و همکارانش گزارش شد. این روش با سودجستن از گرافیت میان‌افزا و انبساط آن از طریق افزایش سریع فشار بخار ماده میان‌افزا، تحت تأثیر امواج میکروموج یا فراوری گرمایی آغاز می‌شود. از آنجایی که مواد غیر اکسیدکننده برای میان‌افزایی گرافیت به کار گرفته و استفاده از میکروموج یا فراوری گرمایی باعث انبساط زیاد گرافیت می‌شود، تولید پربازده گرافن با کیفیت مطلوب از این روش مقدور خواهد بود [۶۶-۶۹].

۲-۴ کاهش گرافن اکسید به گرافن

یکی از روش‌های مرسوم تولید گرافن، کاهش گرافن اکسید به گرافن است، و با وجود این‌که خواص گرافن به دست آمده تفاوت‌هایی با گرافن طبیعی دارد، اما به عنوان یکی از بهترین راه‌ها برای تولید گرافن با هزینه اندک و بازده بالا در نظر گرفته می‌شود. گرافن به دست آمده از این روش اسامی بسیاری به خود گرفته اما بیشتر گرافن اکسید احیاء شده (RGO)^۷ نامیده می‌شود.

روش‌های مختلفی چون کاهش شیمیایی، کاهش گرمایی، کاهش فوتوکاتالیستی^۸ و کاهش الکتروشیمیایی برای کاهش GO وجود دارد. در روش کاهش شیمیایی GO از عوامل کاهنده مانند هیدرازین [۷۶، ۷۷] و دی‌متیل هیدرازین به‌کار گرفته می‌شود [۷۸-۷۰]. استفاده بیش از حد از این واکنشگرها ممکن است محصول نهایی را آلوده کند و حتی به انسان و محیط زیست نیز صدمه وارد آورد [۴۱]. روش کاهش گرمایی نیازمند بهره‌گیری از دماهای بالا برای جداسازی گروه‌های عاملی اکسیژن دار است که نه تنها به رفتن هزینه برای محصول نهایی می‌انجامد، بلکه کنترل شرایط آزمایشگاهی را نیز بسیار دشوار می‌کند. روش کاهش فوتوکاتالیستی گرافن اکسید وابستگی بسیار زیادی به حضور موادفعال نوری^۹ تحت تابش نور فرابنفش دارد.

اتم‌های کربن می‌توانند چنان آرایش یابند که تشکیل لایه گرافنی صورت گیرد. به نظر پژوهشگران (البته هنوز کاملاً ثابت نشده) با پیش روی فرایند رشد، لایه‌های گرافنی جدید بین لایه گرافنی فعلی و سطح SiC تشکیل می‌شوند، یعنی، لایه دوم در زیر لایه اول به وجود می‌آید. بنابراین، تشکیل گرافن به ساختار سطح SiC به شدت وابسته است. رایج‌ترین ساختارهای SiC به کار رفته برای رشد همبافته گرافن، 4H-SiC و 6H-SiC هستند که ساختار یاخته واحد هر دو بلور شش‌وجهی، به ترتیب، شامل به ترتیب چهار و شش SiC دولا به با ترتیب قرارگیری متفاوت‌اند.

برای استفاده از این روش، ابتدا باید سطح SiC فراوری، و موج‌ها و خراش‌ها توسط هیدروژن برداشته شوند. سپس SiC به سرعت تا دمای رشد، معمولاً بین ۱۴۷۳ تا ۱۹۳۳K، به مدت زمانی مشخص گرما داده شود. در طول فرایند گرمادهی، جریانی از Si اعمال می‌شود تا هرگونه گاز SiO ایجاد شده را از بین ببرد و غلظت Si روی سطح را حفظ کند؛ سپس SiC به آرامی سرد می‌شود تا به دمای اتاق برسد [۶۴-۶۱].

۲-۳ لایه برداری گرافیت

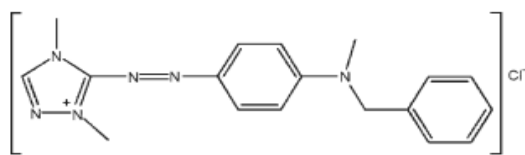
لایه برداری فاز مایع (LPE)، به دلیل پایداری و مقرون‌به‌صرفه بودن آن به عنوان یکی از امکان پذیرترین رویکردها برای تولید صنعتی گرافن، مطرح شده است. این روش معمولاً شامل وارد آوردن امواج فراصوت پربسامد^۱ بر گرد گرافیت یا گرافیت اکسید در حلال است. بسته به پیش‌ماده گرافیت، LPE گرافیت با استفاده از: (۱) گرافیت اکسید؛ (۲) گرافیت طبیعی؛ و (۳) گرافیت میان‌افزاء (GIC)^۲ مطالعه شده است. اگرچه در این روش بازده محصول گرافنی بالا (بیش از ۵۰٪) است، اما بهره‌گیری از مقادیر زیاد اسید و عامل‌های اکسیدکننده، مراحل شستشوی زمان بری را طی می‌کند و به تولید پسماندهای خطرناکی نیز منجر خواهد شد. به علاوه، اکسایش شدید گرافیت به تبدیل ناقص پیوندهای کربن با هیبریدی شدن sp² به sp³ و حضور گروه‌های عاملی اکسیژن اضافی می‌انجامد [۲۴].

روش LPE گرافیت طبیعی آسان است و گاهی می‌توان مرحله اکسایش گرافن را نیز حذف کرد. این روش شامل فراوری گرافیت در

1. Sonication
2. Graphite Intercalation Compound

3. N-Methyl-2-Pyrrolidone
4. N,N-Dimethylformamide
5. γ -Butyrolactone
6. Virculis
7. Reduced Graphene Oxide
8. Photocatalytic Reduction
9. Photoactive

می‌کند. در واقع، گرافن حاوی اتم‌های کربن با هیبریدی شدن sp^2 است که پیوندهای π برون صفحه‌ای دارد. بنابراین، می‌توان آن را به صورت ورقه ای غنی از الکترون در نظر گرفت که از طریق برهمکنش‌های الکتروستاتیکی در جذب رنگ کاتیونی از قابلیت جذب بالایی برخوردار است. با افزایش pH و در نتیجه افزایش غلظت یون هیدروکسید احتمال هیدروژن زدایی گروه‌های کربوکسیلی باقیمانده در سطح گرافن افزایش می‌یابد و مکان‌هایی با بار منفی در سطح گرافن ایجاد می‌شود که به معنای بالا رفتن میزان جذب است (شکل (۴)) [۸۲].



شکل ۳. فرمول ساختاری رنگ سرخ کاتیونی X-GRL [۸۰].

مطابق شکل (۵)، دیده می‌شود ظرفیت جذب با افزایش میزان گرافن موجود در محلول کاهش یافته است. در مقادیر کم، تمام گرافن در سوسپانسیون رقیق به صورت ورقه‌های جدا از هم به خوبی پخش می‌شوند و تمام جایگاه‌های فعال^۴ قابل دسترس مولکول‌های رنگ‌اند که بر اثر جذب سطحی به سرعت اشباع می‌شوند. به ازای مقادیر زیاد گرافن، امکان چسبیدن ورقه‌های گرافنی به هم وجود دارد که به کاهش سطح فعال و در دسترس گرافن برای جذب منجر می‌شود. علاوه بر این، افزایش غلظت گرافن باعث افزایش گرانروی می‌شود و کاهش نفوذ مولکول‌های رنگ به سطح گرافن را باعث می‌شود.

با افزایش دما، میزان جذب به وسیله گرافن نیز افزایش پیدا کرده (شکل (۶) - الف) که این امر می‌تواند به دلیل افزایش تحرک پذیری رنگ و نیز احتمال تورم در ساختار داخلی گرافن و در نتیجه امکان نفوذ مولکول‌های رنگ به داخل فضای بین لایه‌ای در یک گرافن چند لایه از طریق سازوکار میان افزایشی فراهم شود. همچنین مطابق شکل ((۶) - ب)، در زمان‌های ابتدایی تماس، به دلیل بالا بودن میزان جایگاه‌های فعال در سطح گرافن، میزان جذب زیاد است و به مرور زمان این مقدار کاهش پیدا کرده است [۸۲].

4. Active Sites

بر خلاف روش‌های یادشده، کاهش الکتروشیمیایی GO با استفاده از رد و بدل کردن الکترون بین ورقه‌های GO و الکترون و در نتیجه رسوب گرافن اکسید کاهیده شده‌ی الکتروشیمیایی^۱ (ERGO) روی سطح الکترون، به نسبت ساده، اقتصادی، سریع، و دوستدار محیط زیست است [۷۹، ۸۰، ۸۱].

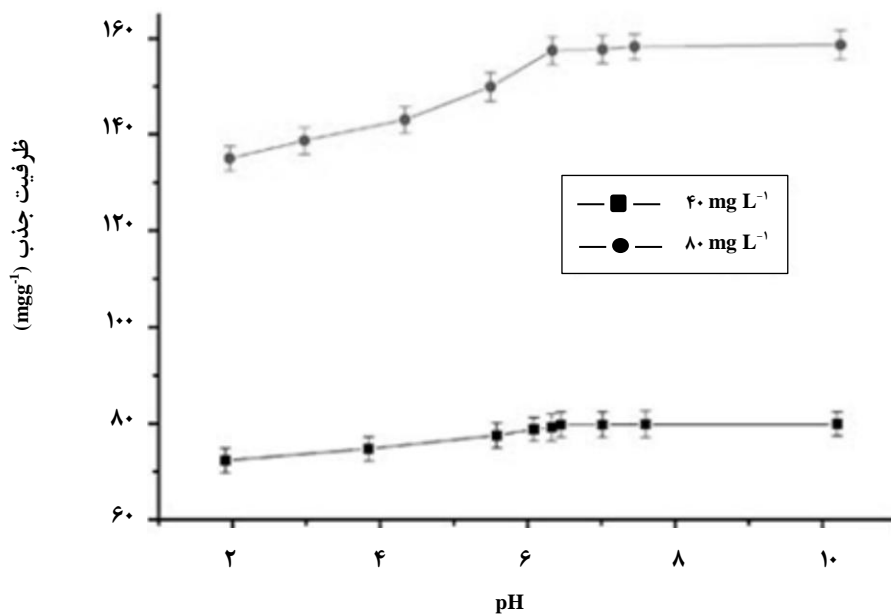
۳. به‌کارگیری و عملکرد گرافن

همان‌گونه که پیشتر گفته شد، بیشتر رنگ‌های آلی ساختار پیچیده آروماتیکی دارند و روش‌های گوناگونی برای حذف این رنگ‌ها از فاضلاب‌های صنعتی به کار گرفته شده‌است، که از این میان، فرایند جذب به دلیل آسانی، بازده بالا، کمینه شدن تعداد لجن شیمیایی و احیای جاذب‌ها توجه بیشتری را جلب کرده است. مواد کربنی مانند کربن فعال، نانولوله‌های کربنی و ترکیبات آن رایج‌ترین جاذب‌هایی‌اند که به کار گرفته می‌شوند و بازده زیادی در جذب رنگ نیز بروز داده‌اند. اخیراً، گرافن و گرافن اکسید به عنوان جاذب برای حذف رنگ از محلول‌های آبی به کار گرفته شده‌اند و قابلیت و نیز آهنگ جذب بالایی را بروز دادند [۸۸-۸۲].

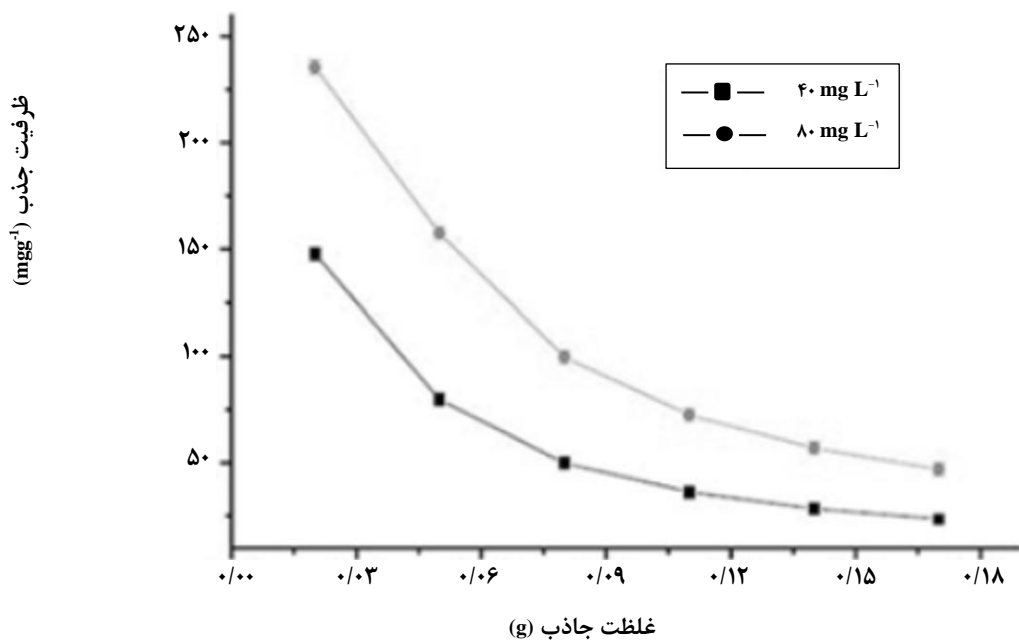
لی و همکاران، برای بررسی توانایی گرافن تهیه شده، به احیای گرمایی گرافن اکسید در جذب رنگ، رنگ سرخ کاتیونی X-GRL (شکل (۳)) را برگزیدند که سمی، تجزیه‌ناپذیر زیستی^۲ با کاربرد زیاد در صنایع است. تأثیر پارامترهایی چون pH، مقدار جاذب، زمان تماس و دما برای درک بهتر فرایند جذب رنگ توسط گرافن، بررسی شد و هم‌دماهای جذب^۳، سینتیک و اصول ترمودینامیک برای توضیح سازوکار جذب به کار برده شد. آزمایش جذب از این قرار بود که محلولی با غلظت (1000 mg L^{-1}) از طریق حل کردن رنگ سرخ کاتیونی X-GRL در آب دی یونیده تهیه شد. برای هر بار، ۰/۰۵g گرافن و ۱۰۰mL محلول سرخ کاتیونی X-GRL در ارلن مخلوط و توسط همزن مغناطیسی با ۱۵۰ دور در دقیقه و دمای اتاق (۲۹۸K) همزده شد.

بنابر آزمایش‌های صورت گرفته، مشخص شد که با افزایش pH ظرفیت جذب نیز افزایش یافت. در pH شدیداً اسیدی، به دلیل رقابت بین H^+ و رنگ کاتیونی برای جذب در سطح گرافن، میزان جذب رنگ کاهش می‌یابد و در نتیجه، قابلیت جذب گرافن، افت

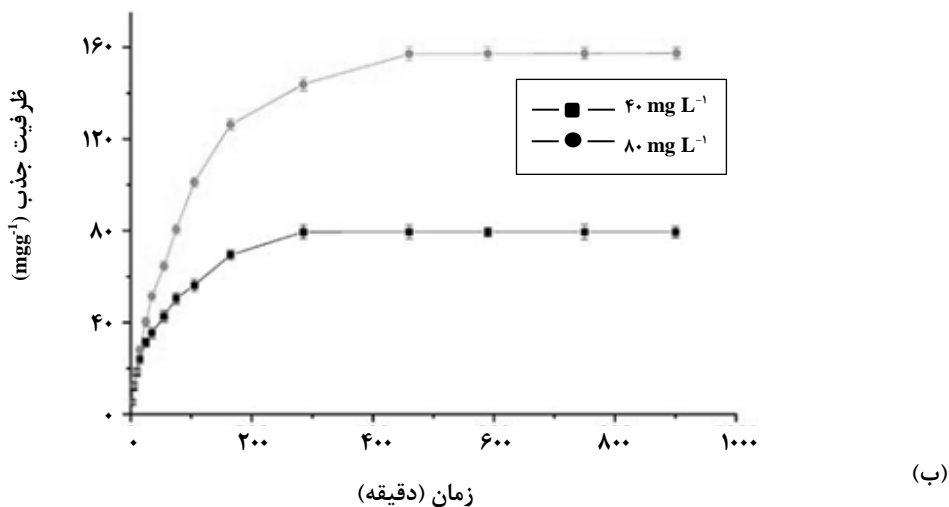
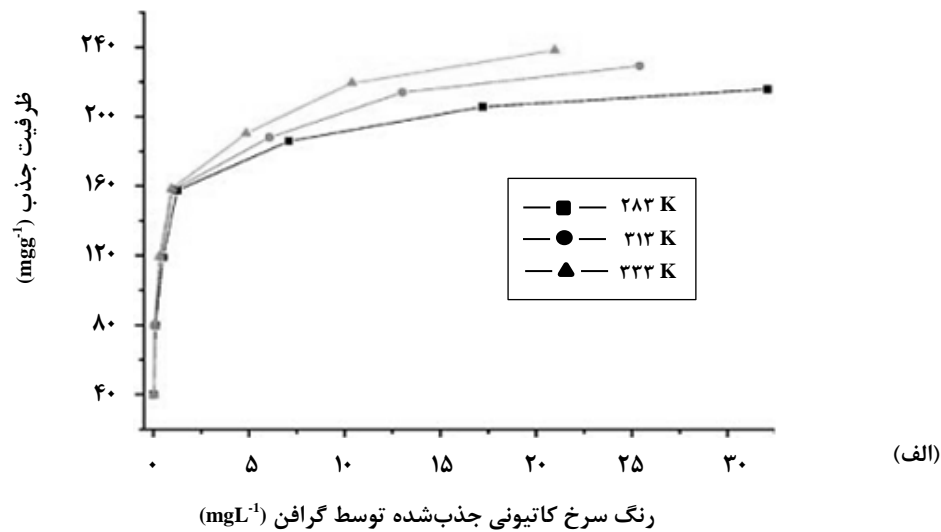
1. Electrochemically Reduced Graphene Oxide
2. Non-Biodegradable
3. Adsorption Isotherms



شکل ۴. اثر pH بر قابلیت جذب رنگ سرخ کاتیونی X-GRL توسط گرافن [۸۲].



شکل ۵. اثر مقدار گرافن اولیه موجود در محلول بر میزان جذب رنگ سرخ کاتیونی [X-GRL].



شکل ۶. اثر (الف) تغییر دما؛ و (ب) مدت تماس بر قابلیت جذب رنگ سرخ کاتیونی X-GRL توسط گرافن [۸۲].

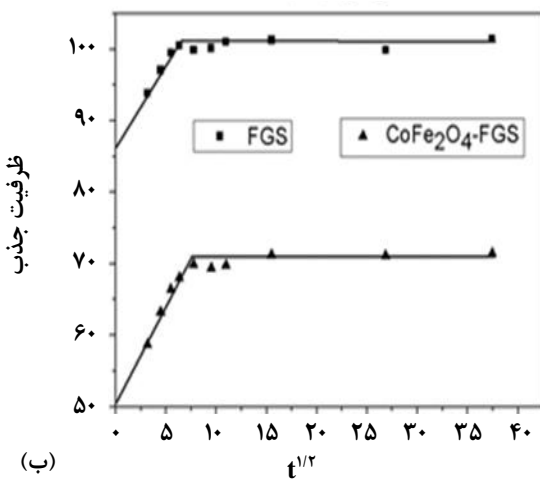
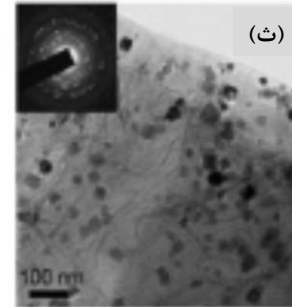
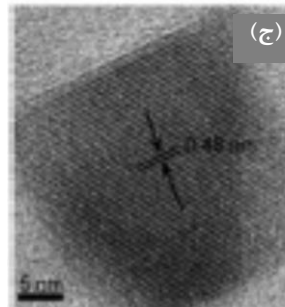
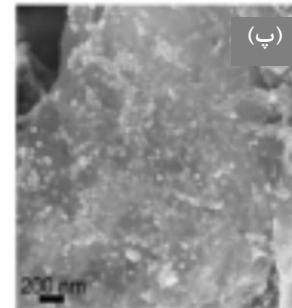
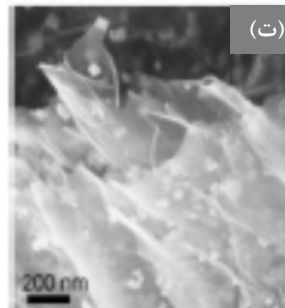
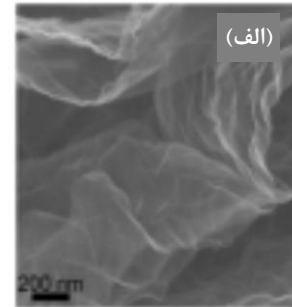
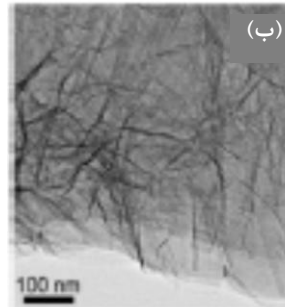
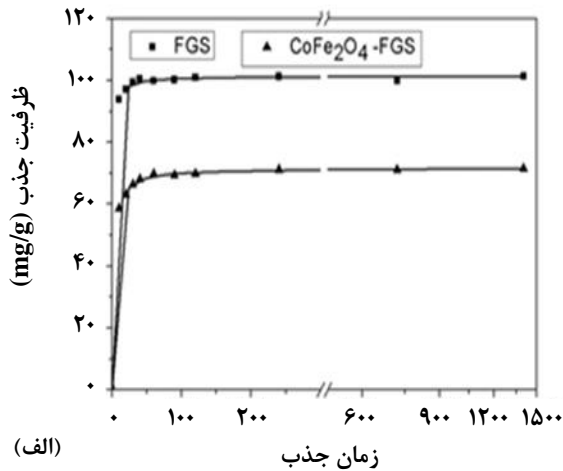
داده‌های جذب با مدل سینتیکی شبه مرتبه دو^۲ با ضریب همبستگی بالای ۰/۹۷ $r^2 >$ منطبق است. بنابراین، در ابتدا برهمکنش‌های شیمیایی (برهمکنش‌های ثانویه) در خلال فرایند جذب را می‌توان استنباط کرد. علاوه بر این، انطباق داده‌ها با مدل نفوذ بین ذره‌ای نشان داد که فرایند جذب رابطه خطی مطلوبی بین ظرفیت جذب و ریشه دوم زمان جذب در مراحل اولیه برقرار می‌کند، اما از داده‌های اصلی عبور نمی‌کند که حاکی از آن است که نفوذ بین ذره‌ای مرحله تعیین‌کننده سرعت فرایند جذب نیست (شکل ۸-ب). سرانجام، داده‌های به دست آمده [۹۲-۸۹] حاکی از

2. Pseudo-Second-Order

لی و همکاران، طی پژوهشی دیگر، سطح گرافنی را که به روش احیای حرارتی گرافن اکسید تهیه شده بود، با نانوذرات مغناطیسی CoFe₂O₄-FGS عامل‌دار کرده و نانوکامپوزیت حاصل را برای جذب متیل اورانژ (MO) به کار گرفتند (شکل ۶). ورق گرافن عامل‌دار شده (FGS) به صورت گرافن مغناطیسی دارای مساحت سطح بالا (۳۰۰-۹۰۰ m² g⁻¹) است و پتانسیل آن در تصفیه آلودگی در محلول‌های آبی می‌تواند زیاد باشد (شکل ۷).

در شکل ۸) نمودار ظرفیت جذب MO نسبت به زمان برای دو جاذب FGS و CoFe₂O₄-FGS آورده شده است. مطابق شکل،

1. Functionalized Graphene Sheet



شکل ۸. (الف) سینتیک جذب MO توسط CoFe_2O_4 و FGS با استفاده از مدل شبه مرتبه دو، و (ب) مدل نفوذ بین ذره‌ای [۸۳].

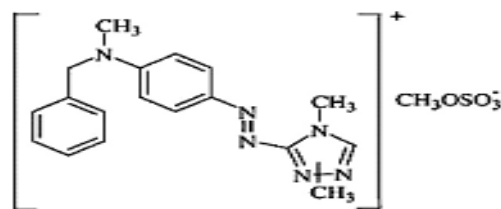
شکل ۷. (الف) تصویر SEM از گرافن اکسید احیاء شده حرارتی (FGS)، (ب) تصویر TEM از FGS، (پ و ت) تصویر SEM از CoFe_2O_4 -FGS (ث) تصویر TEM و (ج) HR-TEM از CoFe_2O_4 -FGS؛ الگوی SAED مربوط به CoFe_2O_4 -FGS در تصویر (ث) نشان داده شده است.

در سال ۲۰۱۳ میلادی، الساق^۱ و همکاران میزان قابلیت جذب نانولوله‌های کربنی تک دیواره (SWCNT)، نانولوله‌های کربنی تک دیواره اکسید شده (SWCNT-COOH)، گرافن (G) و گرافن اکسید (GO) را برای رنگ سرخ پایه ۴۶ (BR46)^۲ که ساختار مولکولی آن را در شکل (۹) مشاهده می‌کنید، بررسی کردند [۹۳]. برای اجرای آزمایش، از یک ارلن حاوی ۲۰ mL از BR46 در یک حمام آب برای بررسی تاثیر پارامترهای آزمایش شامل pH محلول (در محدوده ۲-۹)، غلظت رنگ (۲۰ تا ۸۰ میلی‌گرم بر لیتر)، دما (۲۰ تا ۴۰ سلسیوس) و مدت زمان تماس (صفر تا ۹۰ دقیقه) استفاده شد و مقدار هر جاذب برابر 0.5 g در نظر گرفته شده بود.

آن‌اند که تعادل جذب-دفع می‌تواند پس از زمان تماس ۶۰ دقیقه‌ای حاصل شود و جاذب CoFe_2O_4 -FGS قابلیت جذب (حدود 71 mg g^{-1}) برای مولکول‌های MO با غلظت اولیه ۱۰ ppm دارد، در حالی که FGS با مساحت سطح $330 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ظرفیت جذب حدود 101 mg g^{-1} نشان داده است. در واقع، به دلیل قرارگیری ذرات CoFe_2O_4 روی ورقه‌های گرافن از سطح مؤثر برای جذب کاسته شده است، اما وجود این نانوذرات مغناطیسی مشکل جمع‌آوری نانوصفحات گرافنی بعد از پراکنش در آب و جذب آلودگی را مرتفع می‌کند و می‌تواند برای کاربردهای مربوط به جداسازی و یا خالص‌سازی مؤثر واقع شود [۸۳].

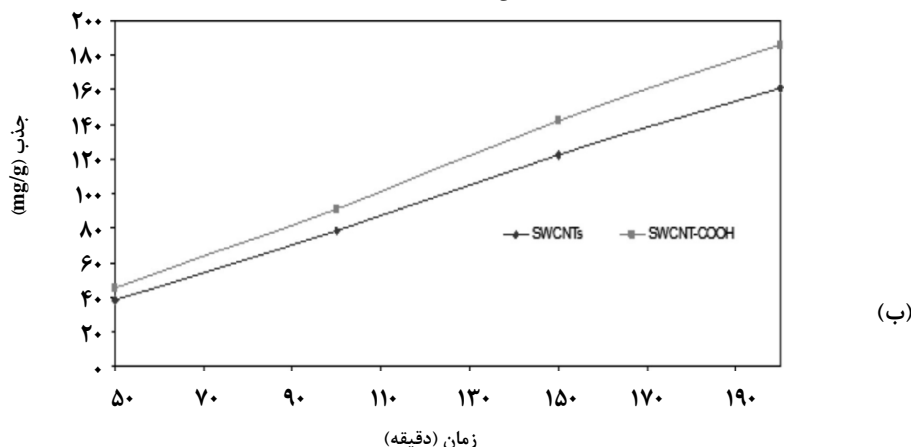
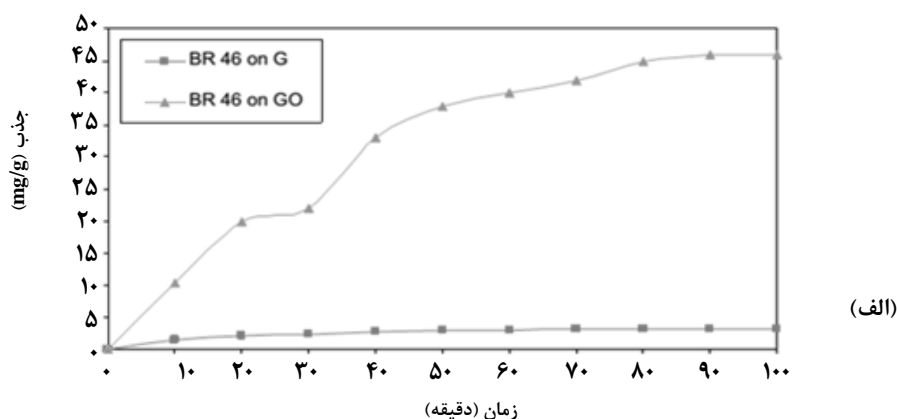
1. Elsaghe
2. Basic Red 46

در دسترس نبودن جایگاه‌های فعال، میزان جذب کاهش می‌یابد. مطابق شکل (۱۱)، با افزایش غلظت اولیه رنگ در محلول، میزان جذب نیز افزایش می‌یابد و این به دلیل آن است که در غلظت‌های بالای رنگ، نسبت مولکول‌های اولیه رنگ به سطوح فعال روی G و GO زیاد است، و در نتیجه جذب به سرعت و در مقدار زیاد صورت می‌گیرد. در اینجا نیز، مقدار کم جذب در pH پایین به دلیل وجود یون‌های H^+ زیاد در محلول است که با کاتیون‌های رنگ برای جذب شدن رقابت می‌کند و قابلیت جذب BR46 توسط G و GO را تحت تاثیر قرار می‌دهند (شکل (۱۲)). سرانجام نتایج تحقیقات نشان داد که G، GO، SWCNT و SWCNT-COOH جاذب‌هایی کارآمدی‌اند و می‌توان از آنها برای جذب رنگ BR46 از فاضلاب‌های صنعتی بهره برد. اما میزان جذب به طور چشمگیری به میزان پراکنش آنها در محیط آبی بستگی دارد و هر چه ذرات توانایی پراکنش بهتر در محیط آبی داشته باشند، سطوح فعال و در دسترس بیشتری برای جذب خواهند داشت [۹۳].

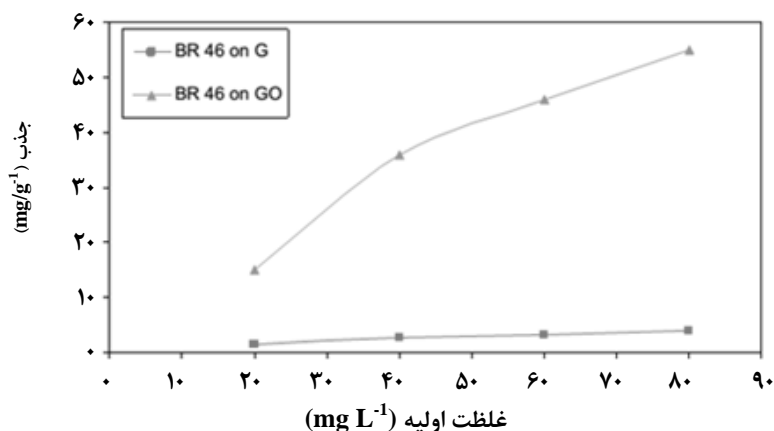


شکل ۹. ساختار مولکولی [۹۳BR46].

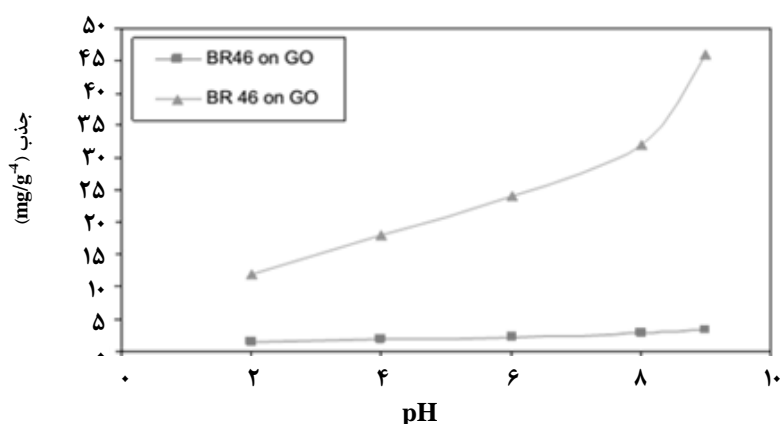
اثر مدت زمان تماس بر قابلیت جذب BR46 توسط G و GO را در شکل (۱۰) مشاهده می‌کنید که بنابر آن میزان جذب رنگ با افزایش مدت زمان تماس، افزایش یافته و پس از ۹۰ دقیقه به تعادل می‌رسد، اما این مدت زمان برای جاذب‌های SWCNT و SWCNT-COOH می‌رسد، اما این مدت زمان برای جاذب‌های SWCNT و SWCNT-COOH حدود ۸۰ دقیقه بوده است. ظرفیت بالاتر جذب در SWCNT و SWCNT-COOH نسبت به G و GO را می‌توان به پراکنش بهتر این ذرات در محیط آبی نسبت داد. هر چه احتمال تجمع ذرات و کلوخه‌ای شدن افزایش می‌یابد، میزان جذب به دلیل



شکل ۱۰. اثر مدت زمان تماس بر قابلیت جذب G و GO (الف)؛ و SWCNT و SWCNT-COOH (ب)؛ (دما ۲۹۸K، جرم هر جاذب ۰/۰۵g و pH=۹) [۹۳].



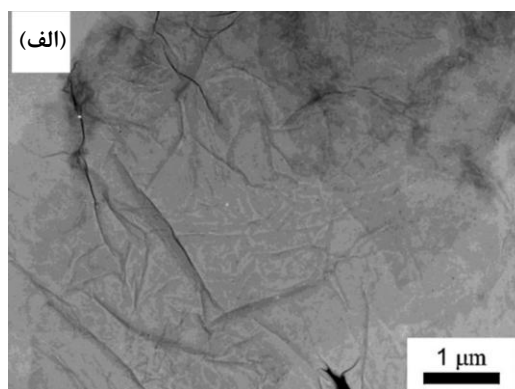
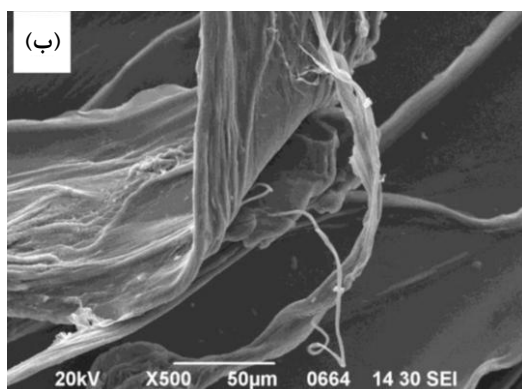
شکل ۱۱. اثر غلظت اولیه رنگ BR46 بر قابلیت جذب G و GO (دما ۲۹۸K، جرم هر جذب ۰/۰۵ g و pH=۹) [۹۳].



شکل ۱۲. اثر تغییرات pH بر قابلیت جذب G و GO (دما ۲۹۸K، جرم هر جذب ۰/۰۵ g و pH=۹) [۹۳].

یون‌های Ca^{2+} ، Ba^{2+} ، St^{2+} و جز آنها وارد تبادل یونی شود. کاتیون‌های دو ظرفیتی می‌توانند با بلوکه‌های $L-\alpha$ گلیکونیک اسید موجود در زنجیرهٔ برهمکنش برقرار کرده و یک ساختار سه بعدی حاصل شود [۹۴].

در پژوهش دیگری، لی و همکاران الیاف کلسیم آلجینات حاوی نانوصفحات گرافن اکسید (GO/CA) را به روش سل-ژل تهیه و به عنوان جاذب متیلن بلو را به کار گرفتند (شکل (۱۳)). سدیم آلجینات یک پلی ساکارید خطی محلول در آب است که می‌تواند به راحتی با



شکل ۱۳. (الف) تصویر TEM از گرافن اکسید؛ و (ب) SEM الیاف گرافن اکسید/کلسیم آلجینات [۹۴].

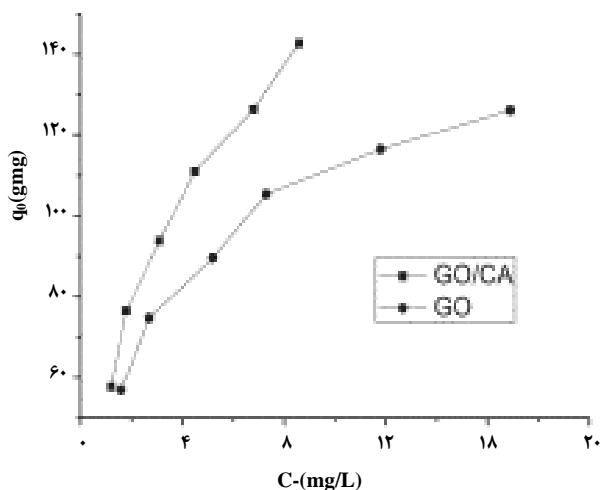
نویدبخش‌ترین محصولات خانواده کربنی به‌شمار می‌آید که در سال‌های اخیر توانسته توجه بسیاری را به خود جلب کند. تحقیقات پژوهشگران نشان داده که هر یک از فرایندهای مختلف تولید گرافن می‌توانند از جهاتی مفید باشند و در صورت تولید در مقیاس صنعتی، آینده بسیار درخشانی برای گرافن از نظر استفاده به عنوان جاذب رنگ در فاضلاب‌های صنعتی در انتظار آن است. نتایج حاصل از مطالعه بهره‌گیری از گرافن به عنوان جاذب نشان می‌دهد که گرافن به دلیل داشتن الکترون‌های π در سطح خود و گرافن اکسید به دلیل وجود گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار، به خصوص کربوکسیلی توانایی زیادی در جذب رنگ‌های کاتیونی دارند. مساحت سطح و پراکنش مطلوب در محیط آبی دو عامل مؤثر در میزان جذب این نانوصفحات است، به طوری که اصلاح سطح و افزایش آبدوستی به طور مؤثری بر ظرفیت جذب اثر می‌گذارد. از سوی دیگر، مشکلی که کاربرد این نانوصفحات به عنوان جاذب را محدود می‌کند، دشواری جمع‌آوری جاذب بعد از فرایند جذب است که تاکنون روش‌های مختلفی از جمله مغناطیسی کردن این نانوصفحات مورد بررسی قرار گرفته است. اما همچنان تحقیقات گسترده‌ای در جهت بهینه کردن و افزایش ظرفیت جذب لازم و ضروری است.

مراجع

- [1] Daneshvar, N., Salari, D., Khataee, A. R., "Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters", *J. Photochem. Photobiol. A*, 157, 111–116, (2003).
- [2] Bousher, A., Shen, X., Edyvean, R., "Removal of colored organic matter by adsorption onto low-cost waste materials", *Water. Res.*, 31, 2084–2092, (1997).
- [3] Bache, D. H., Hossain, M. D., Al-Ani, S. H., Jackson, P. J., "Optimum coagulation conditions for a colored water in terms of flock size, density and strength", *Water Supply*, 9, 93–102, (1991).
- [4] Muthukumar, M., Sargunamani, D., Selvakumar, N., Rao, J. V., "Optimization of ozone treatment for colour and COD removal of acid dye effluent using central composite design experiment", *Dyes. Pigments.*, 63, 127–134, (2004).
- [5] Meric, S., Kaptan, D., Olmez, T., "Color and COD removal from wastewater containing Reactive Black 5 using Fenton's oxidation process", *Chemosphere. J.*, 54, 435–44, (2004).
- [6] Aleboye, A., Moussa, Y., Aleboye, H., "Kinetics of oxidative decolorisation of Acid Orange 7 in water by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide", *Sep. Purif. Technol.*, 43, 143–148, (2005).

به منظور اندازه‌گیری ظرفیت جذب، از تکنیک تعادلی بچ^۱ استفاده شده است؛ به این ترتیب که مقدار مشخصی از جاذب (25mg) در 50 mL محلول از غلظت‌های مختلف متیلن بلو اضافه شده و به مدت 5 ساعت در دمای 25 °C تکان داده شده، تا فرایند جذب به تعادل برسد.

مطابق شکل (14)، متیلن بلو آشکارا بر GO/CA اثر جذبی بیشتری دارد و ظرفیت جذب آن در غلظت اولیه 80 mg/L به 140/8 mg/g رسیده است، در حالی که ظرفیت جذب به ازای GO/CA 135/4 بوده است. ظرفیت بالاتر جذب GO/CA را می‌توان به دلیل مساحت سطح بالاتر جاذب به پراکنش بهتر در آب و در دسترس بودن بیشتر گروه‌های عاملی نسبت داد [94].



شکل ۱۴. تک‌دمای جذب متیلن بلو توسط GO و GO/CA.

۴. نتیجه‌گیری کلی

فاضلاب‌های صنعتی از منابع عمده آلوده‌کننده محیط زیست به‌شمار می‌آیند که تأثیر ویرانگر آنها بر زیستگاه‌ها بر کسی پوشیده نیست. از میان فاضلاب‌های صنعتی، آنها که حاوی مقادیر حتی ناچیز رنگ هستند، بیشتر در معرض دید قرار دارند و زیان‌های جبران‌ناپذیری بر محیط زیست وارد می‌آورند که این امر نیاز جوامع را به تصفیه این‌گونه فاضلاب‌ها بیش از پیش کرده است. روش‌های بسیاری برای حذف رنگ پیشنهاد شده است، اما بهره‌گیری از جاذب‌ها برای جذب رنگ از آسان‌ترین، کاربردی‌ترین و بهترین راه‌های ممکن به‌شمار می‌آیند. از میان جاذب‌های که تاکنون به‌کار رفته‌اند، گرافن یکی از

1. Batch

- [7] Bali, U., Catalkaya, E., Sengul, F., "Photodegradation of reactive black 5, direct red 28 and direct yellow 12 using UV, UV/H₂O₂ and UV/H₂O₂/Fe²⁺: a comparative study", *J. Hazard. Mater.*, 114, 159–166, (2004).
- [8] Panizza, M., Cerisola, G., "Removal of colour and COD from wastewater containing acid blue 22 by electrochemical oxidation", *J. Hazard. Mater.*, 153, 83–85, (2007).
- [9] Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P., "Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative", *Bioresour. Technol.*, 77, 247–255, (2000).
- [10] Singh, V., Sharma, A. K., Sanghi, R., "Poly (acrylamide) functionalized chitosan: An efficient adsorbent for azo dyes from aqueous solutions", *J. Hazard. Mater.*, 166, 327–335, (2009).
- [11] Singh, V., Sharma, A. K., Sanghi, R., "Poly (methylmethacrylate) grafted chitosan: An efficient adsorbent for anionic azo dyes", *J. Hazard. Mater.*, 161, 955–962, (2009).
- [12] Kayiran, S. B., Lamari, F. D., Levesque, D., "Adsorption Properties and Structural Characterization of Activated Carbons and Nanocarbons", *J. Phys. Chem. B*, 108 (39), 15211–15215, (2004).
- [13] Liu, F., Guo, Z., Zheng, S., Xu, Z., "Adsorption of tannic acid and phenol on mesoporous carbon activated by CO₂", *Chemical Engineering Journal*, 183, 244–252, (2012).
- [14] Chatterjee, S., Lee, M. W., Woo, S. H., "Adsorption of congo red by chitosan hydrogel beads impregnated with carbon nanotubes", *Bioresour. Technol.*, 101, 6, 1800–1806, (2010).
- [15] Chen, C. L., Wang, X. K., Nagatsu, M., "Europium Adsorption on Multiwall Carbon Nanotube/Iron Oxide Magnetic Composite in the Presence of Polyacrylic Acid", *Environ. Sci. Technol.*, 43 (7), 2362–2367, (2009).
- [16] Vecitis, C. D., Gao, G., Liu, H., "Electrochemical Carbon Nanotube Filter for Adsorption, Desorption, and Oxidation of Aqueous Dyes and Anions", *J. Phys. Chem. C*, 115 (9), 3621–3629, (2011).
- [17] Wu, C. H., "Adsorption of reactive dye onto carbon nanotubes: Equilibrium, kinetics and thermodynamics", *J. Hazard. Mater.*, 144, 1–2, 93–100, (2007).
- [18] Machado, F. M., Bergmann, C. P., Fernandes, T. H. M., Lima, E. C., Royer, B., Calvete, T., Fagan, S. B., "Adsorption of Reactive Red M-2BE dye from water solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon", *J. Hazard. Mater.*, 192, 3, 1122–1131, (2011).
- [19] Mishra, A. K., Arockiadoss, T., Ramaprabhu, S., "Study of removal of azo dye by functionalized multi walled carbon nanotubes", *Chem. Eng. J.*, 162, 3, 1026–1034, (2010).
- [20] Gong, J. R., (Edited), "Graphene – Synthesis, Characterization, Properties and Applications", *InTech*, 3–20, (2011).
- [21] Mohamadi, S., Sharifi-Sanjani, N., "Chemical Modification of Graphene with Polymers" *Graphene Science Handbook*, Ed. Aliofkhaezraei, M., Ali, N., I. Milne, W., Ozkan, C. S., Mitura, L. Gervasoni, S. J., Vol. 4, chap. 21, CRC press, Taylor & Francis, 405–435 (2016).
- [22] Muramatsu, H., "Rice Husk-Derived Graphene with Nano-Sized Domains and Clean Edges", *small*, 1–5, (2014).
- [23] Kim, K., "Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes", *nature*, 457, 706–708, (2009).
- [24] Park, S., Ruoff, R. S., "chemical methods for the production of graphenes", *nat. nanotechnol.*, 4, 1–7, (2009).
- [25] Forbeaux, I., Themlin, J. M., Debever, J. M., "Heteroepitaxial graphite on 6H-SiC (0001): Interface formation through conduction-band electronic structure", *Phys. Rev.*, B 58, 16396, (1998).
- [26] Cambaz, Z. G., Yushin, G., Osswald, S., Mochalin, V., Gogotsi, Y., "Noncatalytic synthesis of carbon nanotubes, graphene and graphite on SiC", *Carbon*, 46, 841T (2008).
- [27] Ohta, T., Bostwick, A., Seyller, T., Horn, K., Rotenberg, E., "Controlling the electronic structure of bilayer graphene", *Science*, 313, 951–954, (2006).
- [28] Berger, C., Song, Z., Li, X., Wu, X., Brown, N., Naud, C., Mayou, D., Li, T., Marchenkov, A. N., Conrad, E. H., First, P. N., Heer, W. A. D., "Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene", *Science*, 312, 1191–1196, (2006).
- [29] Sampath, S., Basuray, A. N., Hartlieb, K. J., Aytun, T., Stupp, S. I., Stoddart, J. F., "Direct Exfoliation of Graphite to Graphene in Aqueous Media with Diazaperopyrenium Dications", *Adv. Mater.*, 25: 2740–2745, (2013).
- [30] Kim, K. S., Zhao, Y., Jang, H., Lee, S.Y., Kim, J. M., Kim, K. S., Ahn, J. H., Kim, P., Choi, J.Y., Hong, B. H., "Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes", *Nature*, 457, 706, (2009).
- [31] Li, X., Cai, W., An, J., Kim, S., Nah, J., Yang, D., Piner, R., Velamakanni, A., Jung, I., Tutuc, E., Banerjee, S. K. Colombo, L. Ruoff, R. S., "Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils", *Science*, 324, 1312, (2009).
- [32] Xu, Y., Yan, X. T., "Chemical Vapour Deposition: An Integrated Engineering Design for Advanced Materials", *Springer*, 45–52, (2009).
- [33] Moller, K., Holmlid, L., "An electron emission study of a graphite covered platinum emitter for thermionic energy conversion: Dissolution of carbon into the bulk of the metal", *Appl. Surf. Sci.*, 29, 474, (1987).
- [34] Coraux, J., "Graphene on iridium and hybrid systems: structure, interaction and magnetism", *Nano. Lett.*, 8, 565–570, (2008).

- [35] Massalski, T. B., Okamoto, H., Subramanian, P. R., Kacprzak, L., (Eds.), "Binary Alloy Phase Diagrams", ASM International, 1, 72-73, (1990).
- [36] Reina, A., "Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition", *Nano. Lett.*, 9 (1), 30-35, (2009).
- [37] Ramon, M. E., "CMOS-compatible synthesis of large-area, high-mobility graphene by chemical vapor deposition of acetylene on cobalt thin films", *Acs Nano*, 5, 7197-7199, (2011).
- [38] Karu, A. E., Beer, M., "Pyrolytic Formation of Highly Crystalline Graphite Films", *Appl. Phys.*, 37, 2179-2181, (1966).
- [39] Rosei, R., De Crescenzi, M., Sette, F., Quaresima, C., Savoia, A., Perfetti, P., "Structure of graphitic carbon on Ni (111): A surface extended-energy-loss fine-structure study", *Phys. Rev. B*, 28, 116-1164, (1983).
- [40] Yu, Q., Lian, J., Siriponglert, S., Li, H., Chen, Y. P., Pei, S. S., "Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators", *Appl. Phys. Lett.*, 93(11), 113103, (2008).
- [41] Charrier, C., "Carbon Films Deposited by The Physical Vapour Deposition Focused-arc Evaporation Technique", *Diamond. Relat. Mater.*, 3, 41, (1994).
- [42] Li, X., "Evolution of Graphene Growth on Ni and Cu by Carbon Isotope Labeling", *Nano Lett.*, 9, 4268, (2009).
- [43] López, G. A., Mittemeijer, E. J., "The solubility of C in solid Cu", *Scripta Materialia.*, 51, 1-5, (2004).
- [44] Meyyappan, M., Delzeit, L., Cassell, A., Hash, D., "Carbon nanotube growth by PECVD: a review, *Plasma Sources. Sci. T.*, 12, 275-279, (2003).
- [45] Kim, J., Ishihara, M., Koga, Y., Tsugawa, K., Hasegawa, M., Iijima, S., "Low-temperature synthesis of large-area graphene-based films transparent conductive films using surface wave plasma CVD", *Appl. Phys. Lett.*, 98, 091502-091503, (2011).
- [46] Terasawa, T., Saiki, K., "Growth of graphene on Cu by plasma enhanced chemical vapor deposition", *Carbon*, 50, 869-874, (2012).
- [47] Lee, J., "RF Performance of Pre-patterned Locally embedded-Back-Gate Graphene Device. International Electron Devices Meeting - Technical Digest", IEEE, New York, (2010).
- [48] Burden, A. P., Silva, S. R. P., "Fullerene-like carbon nanoparticles generated by radiofrequency plasma-enhanced chemical vapour deposition", *Phil. Mag. Lett.*, 78, 15-19, (1998).
- [49] Wang, J., Zhu, M., "Synthesis of carbon nanosheets by inductively coupled radio-frequency plasma enhanced chemical vapor deposition", *Carbon*, 42, 2867-2870, (2004).
- [50] Malesevic, A., "Synthesis of few-layer graphene via microwave plasma-enhanced chemical vapour deposition", *Nanotechnology*, 19, 305604, (2008).
- [51] French, B. L., "Structural Characterization of Carbon Nanosheets via X-Ray Scattering", *J. Appl. Phys.*, 97, 114317-114317-8, (2005).
- [52] French, B. L., Wang, J. J., Zhu, M. Y., Holloway, B. C., "Evolution of structure and morphology during plasma-enhanced chemical vapor deposition of carbon nanosheets", *Thin. Solid. Films.*, 494, 105-107, (2006).
- [53] Chuang, A. T. H., Robertson, J., Boskovic, O. B., Koziol, K. K. K., "Three-dimensional carbon nanowall structures", *Appl Phys Lett*, 90, 123107, (2007).
- [54] Chuang, A. T. H., Boskovic, B. O., Robertson, J., "Freestanding carbon nanowalls by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition", *Diamond. Relat. Mater.*, 15, 1103-1106, (2006).
- [55] Mori, S., "Synthesis of carbon nanowalls by plasma-enhanced chemical vapor deposition in a CO/H₂ microwave discharge system", *Diamond. Relat. Mater.*, 20, 1129-1131, (2011).
- [56] McCarty, K. F., Feibelman, F. J., Loginova, E., Bartelt, N. C., "Kinetics and thermodynamics of carbon segregation and graphene growth on Ru (0001)", *Carbon*, 47, 1806-1813, (2009).
- [57] Tetlow, H., Posthuma, De Boer, J., Ford, I. J., Vvedensky, D. D., Coraux, J., Kantorovich, L., "Growth of epitaxial graphene: Theory and experiment", *Physics Reports*, 542, 195-215, (2014).
- [58] Sutter, P. W., Flege, J., Sutter, E. A., "Epitaxial graphene on ruthenium", *Nature Mater.*, 7, 406-411, (2008).
- [59] Zhang, Y., Gomez, L., Ishikawa, F. N., Madaria, A., Ryu, K., Wang, C., Badmaev, A., Zhou, C., "Comparison of graphene growth on single-crystalline and polycrystalline Ni by chemical vapor deposition", *J. Phys. Chem. Lett.*, 1, 3101-3107, (2010).
- [60] Odahara, G., Otani, S., Oshima, C., Suzuki, M., Yasue, T., Koshikawa, T., "In-situ observation of grapheme growth on Ni (111)", *Surf. Sci.*, 605, 1095 - 1098, (2011).
- [61] Forbeaux, I., Themlin, J. M., Debever, J. M., "Heteroepitaxial graphite on 6H-SiC (0001): Interface formation through conduction-band electronic structure", *Phys. Rev. B*, 58, 16396 -16406, (2008).
- [62] Forbeaux, I., Themlin, J. M., Charrier, A., Thibaudau, F., Debever, J. M., "Solid-state graphitization mechanisms of silicon carbide 6H-SiC polar faces", *Appl. Surf. Sci.*, 162,406-412, (2000).
- [63] Li, L., Tsong, I., "Atomic structures of 6H-SiC (0001) and (0001) surfaces", *Surf. Sci.* 351, 141-148, (1996).
- [64] Kaplan, R., "Surface structure and composition of β - and 6H-SiC", *Surf. Sci.*, 215, 111-134, (1989).
- [65] Hernandez, Y., "High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite", *Nature. Nanotechnol.*, 3, 563-568, (2008).
- [66] Lee, J. H., Shin, D.W., Makotchenko, V. G., Nazarov, A. S., Fedorov, V. E., Kim, Y. H., Choi, J. Y., Kim, J. M., Yoo, J. B., "One-step exfoliation synthesis of easily soluble graphite and transparent conducting graphene sheets", *Adv. Mater.*, 21, 4383-4387, (2009).
- [67] Viculis, L. M., Mack, J. J., Mayer, O. M., Hahn, H. T., Kaner, R. B., "Intercalation and exfoliation routes to

- graphite nanoplatelets", *J. Mater. Chem.*, 15, 974-978, (2005).
- [68] Gu, W. T., Zhang, W., Li, X. M., "Graphene sheets from worm-like exfoliated graphite", *J. Mater. Chem.*, 19, 3367-3369, (2009).
- [69] Falcao, E. H. L., "Microwave exfoliation of a graphite intercalation compound", *Carbon*, 45(6), 1367-1369, (2007).
- [70] Wang, G. X., Yang, J., Park, J., Guo, X. L., Wang, B., Liu, H., Yao, J., "Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets", *J. Phys. Chem. C*, 112, 8192 – 8195, (2008).
- [71] Stankovich, S., Piner, R. D., Chen, X. Q., Wu, N. Q., Nguyen, S. T., Ruoff, R. S., "Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate)", *J. Mater. Chem.* 16, 155-158, (2006).
- [72] Liu, X., Kim, H., Guo, L. J., "Optimization of thermally reduced graphene oxide for an efficient hole transport layer in polymer solar cells", *Org. Electron.*, 14, 591-595, (2013).
- [73] Gao, X., Jang, J., Nagase, S., "Hydrazine and thermal reduction of graphene oxide: reaction mechanisms, product structures, and reaction design", *J. Phys. Chem. C*, 114, 832-842, (2010).
- [74] Williams, G., Seger, B., Kamat, P. V., "TiO₂-graphene nanocomposites. UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide", *ACS. Nano*, 2, 1487-1491, (2008).
- [75] Akhavan, O., "Photocatalytic reduction of graphene oxides hybridized by ZnO nanoparticles in ethanol", *Carbon*, 49, 11-18, (2011).
- [76] Peng, X., Liu, X., Diamond, D., Lau, K. T., "Synthesis of electrochemically-reduced grapheme oxide film with controllable size and thickness and its use in supercapacitor", *Carbon*, 49, 3488-3496, (2011).
- [77] Zhu, Y., Cai, W., Piner, R. D., Velamakanni, A., Ruoff, R. S., "Transparent self-assembled films of reduced graphene oxide platelets", *Appl. Phys. Letts.*, 95, 103104, (2009).
- [78] Stankovich, S., Dikin, D. A., Dommett, G. H. B., Kohkass, K. M., Zimney, E. J., Stach, E. A., Piner, R. D., Nguyen, S. T., Ruoff, R. S., "Graphene-based composite materials", *Nature*, 443,282, (2006).
- [79] Guo, H. L., Wang, X. F., Qian Q.Y., Wang, F. B., Xia X. H., "A green approach to the synthesis of graphene nanosheets", *ACS. Nano*, 3, 2653-2659, (2009)
- [80] Zhou, M., Wang, Y., Zhai, Y., Zhai, J., Ren, W., Wang, F., Dong, S., "Controlled synthesis of large-Area and patterned electrochemically reduced graphene oxide films", *Chem. Eur. J.*, 15, 6116, (2009).
- [81] Chen, L., Tang, Y., Wang, K. Liu, Ch., Luo, Sh., "Direct electrodeposition of reduced graphene oxide on glassy carbon electrode and its electrochemical application", *Electrochem. Commun.*, 13, 133-137, (2011).
- [82] Li, Y. H., "Adsorption of Cationic Red X-GRL from Aqueous Solutions by Graphene: Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics Study", *Chem. Biochem. Eng. Q*, 25, 483-491, (2011).
- [83] Li, N., Zheng, M., Chang, X., Ji, G., Lu, H., Xue, L., Pan, L., Cao, J., "Preparation of magnetic CoFe₂O₄-functionalized graphene sheets via a facile hydrothermal method and their adsorption properties", *J. Solid. State. Chem.*, 184, 953-957, (2011).
- [84] Chandra, V., Park, J., Chun, Y., Lee, J. W., Hwang, I. C., Kim, K. S., "Water-dispersible magnetite-reduced graphene oxide composites for arsenic removal", *ACS Nano*, 4(7), 3979-3986, (2010).
- [85] Li, Y. H., Zhang, P., Du, Q., Peng, X., Liu, T., Wang, Z., Xia, Y., Zhang, W., Wang, K., Zhu, H., Wu, D. J., "Adsorption of fluoride from aqueous solution by graphene", *Colloid. Interf. Sci.*, 363, 348-354, (2011).
- [86] Chandra, V., Kim, K. S., "Highly selective adsorption of Hg²⁺ by a polypyrrole-reduced graphene oxide composite", *Chem. Commun. (Camb)*, 47(13), 3942-3944, (2011).
- [87] Deng, X., Lü, L., Li H., Luo F., "The adsorption properties of Pb(II) and Cd(II) on functionalized graphene prepared by electrolysis method", *J. Hazard. Mater.*, 15, 183(1-3), 923-930, (2010).
- [88] Yang, S. T., Chang, Y., Wang, H., Liu G., Chen, S., Wang, Y., Liu, Y., Cao, A., "Folding/aggregation of graphene oxide and its application in Cu²⁺ removal", *J. Colloid. Interface. Sci.*, 351(1), 122-127, (2010).
- [89] McAllister, M. J., Li, J. L., Adamson, D. H., Schniepp, H. C., Abdala, A. A., Liu, J., Herrera-Alonso, M., Milius, D. L., Car, R., Prud'homme, R. K., Aksay, I. A., "Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite", *Chem. Mater.*, 19, 4396-4404, (2007).
- [90] Ho, Y. S., McKay, G., "Pseudo-second order model for sorption processes", *Process Biochem.*, 34, 5, 451-465, (1999).
- [91] Ho, Y. S., "Review of second-order models for adsorption systems", *J. Hazard. Mater.*, 136, 3,681-689, (2006).
- [92] Azizian, S., "Kinetic models of sorption: a theoretical analysis" *J. Colloid. Interface. Sci.*, 276, 1, 47-52, (2004).
- [93] Elsagh, A., Moradi. O., Fakhri. A., Najafi. F., Alizadeh. R., Haddadi. V., "Evaluation of the potential cationic dye removal using adsorption by graphene and carbon nanotubes as adsorbents surfaces", *Arab. J. Chem.*, 1-6, (2014).
- [94] Li, Y., Du, Q., Liu, T., Sun, J., Wang, Y., Wu, S., Wang, Z., Xia, Y., Xia, L., "Methylene blue adsorption on graphene oxide/calcium alginate composites", *Carbohydr. Polym.* 95, 501- 507, (2013).