

گرافن سه بعدی: کاربردها و روش های ساخت

امید علی زاده^{1*}، سید حمیدرضا مداح حسینی²، علی پورجوادی³

¹پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

²دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

³دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

Email: omidalizadeh57@gmail.com

چکیده

گرافن سه بعدی ساختاری سه بعدی است که از کنار هم قرار گرفتن صفحات گرافن در کنار هم ساخته می شود. با قرار گرفتن گرافن در این ساختار دیگر مشکل توده ای شدن و کاهش خواص مربوط به این دلیل وجود نخواهد داشت. گرافن سه بعدی به عنوان فاز افزودنی در کامپوزیت ها، کاربرد های کاتالیستی و حسگری، در ادوات ذخیره و تبدیل انرژی (باتری ها و ابرخازن ها) و به عنوان جاذب آلاینده از آب و هوا مورد استفاده قرار گرفته است. روش های مختلفی برای ساخت گرافن سه بعدی وجود دارد که از جمله می توان به ترسیب از بخار شیمیایی، استفاده از الگو، هیدروترمال و سولووترمال اشاره کرد. واژگان کلیدی: گرافن سه بعدی، جاذب، سطح ویژه، هیدروترمال.

مقدمه

روز به روز نیاز به موادی که بتوانند در زمینه های مختلف تحقیقاتی و عملی بازده و کارایی بالاتری داشته باشند افزایش مییابد. از این رو مواد پیشرفته¹ جدیدی هم چون نانوساختار های کربنی (به عنوان مثال: کربن فعال، نانولوله کربنی، نانوالیاف کربنی و گرافن) توجه ویژه ای را به خود جلب کرده اند تا بتوان به کمک آن ها بر چالش های موجود فائق آمد. از نانوساختارهای کربنی در زمینه های مختلفی هم چون ذخیره و تبدیل انرژی، حسگری، کاتالیستی، ادوات الکترونیکی و اپتیکی و فاز تقویت کننده در کامپوزیت های پلیمری استفاده می شود.

خواص گرافن

گرافن یکی از این نانومواد پیشرفته کربنی است که ساختار دو بعدی تک لایه ای دارد که اتم های کربن در آن به صورت 6 ضلعی قرار گرفته اند. این ماده در سال 2004 به روش لایه لایه کردن مکانیکی¹ برای اولین بار ساخته و خواص آن اندازه گیری شد. مشاهده شد که این ماده خواص ویژه ای دارد. از جمله این خواص می توان به ساختار به شدت منظم، سطح ویژه زیاد ($2630 \text{ m}^2/\text{g}$) [1]، مدول یانگ بالا (1 TPa) [2]، انتقال حرارت بالا (5000 W/mK)، پایداری شیمیایی زیاد [3]، پایداری حرارتی زیاد حتی تا 600°C [4]، رسانایی الکتریکی بالا (200 S/m) [5] و تحرک پذیری بالای الکترون ($250000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) [3] اشاره کرد. گرچه تولید گرافن به روش لایه لایه کردن مکانیکی برای اندازه گیری و بررسی خواص گرافن بسیار کارآمد است اما این روش برای مصارفی که در آن به مقدار زیادی گرافن نیاز است مناسب نیست بنابراین باید روش هایی برای تولید گرافن در حجم وسیع ابداع می شد. تا کنون روش های جایگزین زیادی برای تولید گرافن توسعه داده شده است. یکی از این روش ها، رشد گرافن روی کاتالیست فلزی به روش رسوب گذاری بخار شیمیایی یا CVD^2 [6-9] است که برای کاربردهایی که در

آن ها لایه ای بسیار نازک از گرافن با رسانایی الکتریکی بالا مورد نیاز است، مناسب است. گرافن را هم چنین می توان در حجم وسیع تر از روش لایه لایه کردن گرمایی³ یا فاز مایع⁴ با تولید گرافن اکسید (GO) به عنوان ترکیب میانی [10] و سپس احیا کردن آن تولید کرد. ماده حاصل پس از احیا کردن گرافن اکسید با نام های گرافن اکسید احیا شده (rGO) و گرافن شناخته می شود [5, 11-20]. در کنار مزیت های این روش مشاهده شده است که گرافن تولید شده به این روش به دلیل داشتن عیوب ساختاری، پخش شدن نامناسب⁵، توده ای شدن⁶ و ساختار چند لایه آن خواص متفاوت با گرافیت حاصل از لایه لایه کردن مکانیکی دارد و به ویژه خواص الکتریکی و سطح ویژه آن افت می کند [3] اما ساختار ویژه آن این امکان را فراهم می کند تا در کاربردهای زیادی به عنوان یک گزینه مطرح باشد.

توده ای شدن گرافن

نانوصفحات گرافن تمایل دارند بازآرایی انجام دهند و به صورت لایه لایه روی یکدیگر قرار گیرند. این حالت موجب می شود که سطح ویژه، کم شود و بسیاری از خواصی که به واسطه سطح در آنها وجود دارد به نحو چشمگیری کاهش یابد.

برای فائق آمدن بر پخش شدن نامناسب و توده ای شدن، روش های دیگری برای ساخت گرافن باید ابداع می شد تا خواص گرافن در حالت توده ای نیز در دسترس باشد و بتوان از آن در کاربردهای عملی استفاده کرد. یکی از این رویکردها قرار دادن صفحات گرافن دو بعدی در ساختار توده ای سه بعدی است. به این ساختار نام های مختلفی هم چون گرافن سه بعدی، فوم گرافن، اسفنج گرافن و ایروژل گرافن اطلاق می شود. گرافن سه بعدی سطح ویژه و حجم تخلخل در دسترس بالایی دارد و در عین حال استحکام و رسانایی الکتریکی مناسب و چگالی پایینی دارد.

⁴Liquid Phase Exfoliation

⁵Poor Dispersion

⁶Restacking

¹Mechanical Exfoliation

²Chemical Vapor Deposition

³Thermal Exfoliation

گزینه مناسبی برای از بین بردن آلودگی های مختلف از آب و هوا معرفی کرده است. علاوه بر این ویژگی ها قابلیت جذب بالا و قابلیت استفاده مجدد نیز از اهمیت زیادی برخوردار است که گرافن سه بعدی این ویژگی ها را به صورت بالقوه دارد [27, 28]. دو مکانیزم برای رفع آلودگی آب و هوا وجود دارد؛ یکی جدا کردن آلودگی ها از آب یا هواست و دیگری تبدیل آلودگی ها به ترکیبات کم خطرتر طی واکنش شیمیایی است که معمولاً در حضور کاتالیست اتفاق می افتد. در هر دو زمینه از گرافن سه بعدی می توان استفاده کرد [23].

در زمینه مقابله با آلودگی هوا از گرافن سه بعدی برای جذب یا تبدیل گازهای گلخانه ای [29, 30]، گازهای زیان آور خروجی اگزوز نظیر NOx و SOx [31] و گازهای سمی دیگر نظیر استون و فرمالدهید [32] استفاده می شود. مزیت ساختار سه بعدی گرافن احیا شده در جذب گاز نسبت به بسیاری از مواد مورد استفاده در این زمینه به روشنی مشهود است. به عنوان مثال در اولین گزارشی که از جذب گاز توسط این ماده صورت گرفته است، بازده جذب استون از بازده دیگر مواد کربنی بیشتر است [33].

گرافن سه بعدی در محیط های آبی، پایداری بالایی دارد. بررسی ها نشان می دهد که این ماده می تواند در شرایط محیطی بسیار سخت هم چون اسید های قوی یا محلول های آبی حاوی نمک و حتی در محیط های آبی با حضور حلال های آلی همچون N,N-دی متیل فرماماید (DMF) و سیکلوهاگزان پایداری خوبی از خود نشان می دهد [34]. با توجه به این نکته و دیگر خواص آن، گرافن سه بعدی یکی از موادی است که برای از بین بردن آلودگی های موجود در آب مورد توجه قرار گرفته است. بر اساس نوع آلودگی در محیط آبی، گرافن سه بعدی برای مقابله با سه دسته از آلودگی های آب می تواند استفاده شود:

1- فلزات سنگین⁸

ساختار های سه بعدی گرافن توجه فراوانی را به خود جلب کرده اند و برای کاربرد های فراوانی مدنظر قرار دارند. در ادامه به برخی خواص و کاربردهای گرافن سه بعدی اشاره خواهد شد.

خواص گرافن سه بعدی

خواص گرافن سه بعدی از دو عامل ناشی می شود؛ یکی خواص اجزای سازنده آن و دیگری ساختار متخلخل سه بعدی که صفحات گرافن در آن قرار می گیرند. با توجه به نحوه قرارگیری صفحات گرافن در ساختار سه بعدی، این ماده خواص ویژه ای خواهد داشت که این خواص در مواردی با خواص اجزاء سازنده و یا ساختار های سه بعدی دیگر نظیر گرافیت و گرافیت انبساط یافته⁷ متفاوت است. ترکیبی از تخلخل های میکرو، مزو و ماکرو در ساختار گرافن سه بعدی وجود دارد. تخلخل های میکرو و مزو سطح ویژه زیادی را ایجاد می کنند و وجود تخلخل های ماکرو این اطمینان را می دهد که بتوان به این سطوح دسترسی داشت [21]. هم چنین ساختار سه بعدی موجب می شود که توده ای شدن صفحات گرافن کاهش یابد و انتقال جرم به سهولت اتفاق بیافتد [22]. مزیت دیگر این ساختار، استحکام مکانیکی قابل قبول و ساختار یکپارچه آن است که استفاده از آن و جمع آوری آن را ممکن می سازد و از رها شدن نانوصفات گرافن و مشکلات زیست محیطی آن جلوگیری می نماید [23].

کاربردهای گرافن سه بعدی

گرافن سه بعدی به عنوان فاز افزودنی در کامپوزیت ها، کاربرد های کاتالیستی و حسگری، در ادوات ذخیره و تبدیل انرژی (باتری ها و ابرخازن ها) و به عنوان جاذب مورد استفاده قرار گرفته است [21, 24-26].

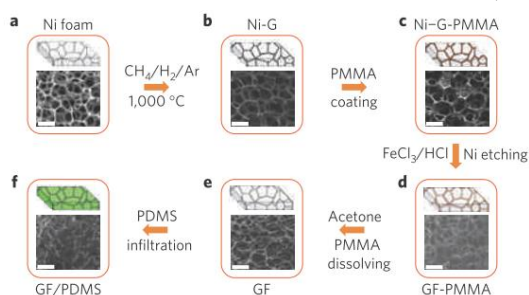
کاربرد گرافن سه بعدی به عنوان جاذب

ساختار منحصر به فرد و ویژه گرافن سه بعدی که سطح ویژه بالا و حفره های به هم پیوسته دارد این ماده را به عنوان

⁸Heavy Metals

⁷Expanded Graphite

اچ شد. با استفاده از استون لایه PMMA حذف شد و فوم گرافن حاصل شد. فوم گرافن سنتز شده همانند الگوی نیکلی اولیه ساختار حفره به هم پیوسته و متصل به هم دارد. در پایان نیز با وارد کردن PDMS به ساختار گرافن سه بعدی، کامپوزیت گرافن/PDMS حاصل شد.



شکل 1: مراحل سنتز گرافن سه بعدی با استفاده از الگوی فوم نیکل: (a) فوم نیکل؛ (b) رشد گرافن روی فوم نیکل؛ (c) پوشاندن گرافن سه بعدی که روی الگوی نیکلی است با PMMA؛ (d) اچ کردن و از بین بردن نیکل؛ (e) استون شویی برای از بین بردن PMMA؛ (f) وارد کردن PDMS به ساختار گرافن سه بعدی. تمام مقیاس‌های مشخص شده روی تصاویر 500 میکرومتر است [24].

علاوه بر فوم نیکل از مواد دیگری هم چون Al_2O_3 به عنوان الگو استفاده شده است. ژو¹⁴ و همکارانش رشد گرافن سه بعدی روی Al_2O_3 متخلخل به روش CVD را بررسی کردند. الگوی AAO از آرایه منظمی از کانال‌های یک بعدی با اندازه حفره 95 nm تشکیل شده است. برای رشد گرافن، این الگو به مدت 30 دقیقه در دمای $1200\text{ }^\circ\text{C}$ تحت جریان گازی با ترکیب $Ar:H_2:CH_4=450:50:10$ sccm قرار گرفت. صفحات گرافن دو لایه روی سطح کانال‌های AAO رشد کردند. کامپوزیت گرافن-اکسید آلومینیوم با ماکروتخلخل‌های به هم پیوسته به این روش حاصل شده است (شکل 1) [39].

2- رنگینه‌های آلی⁹

3- روغن‌ها¹⁰ و حلال‌های آلی¹¹

روش‌های ساخت گرافن سه بعدی

روش‌های مختلفی برای ساخت گرافن سه بعدی پیشنهاد شده است که می‌توان آن‌ها را در دو گروه دسته‌بندی کرد. گروه اول سنتز مستقیم گرافن سه بعدی از منابع کربن هم چون متان، اتانول و قندها است. گروه دوم گردآوری¹² صفحات گرافن اکسید یا گرافن به روش‌های مختلف است. در ادامه مهم‌ترین روش‌های ساخت گرافن سه بعدی معرفی می‌شوند.

رشد دادن روی الگو¹³ به روش CVD¹⁴

رسوبگذاری بخار شیمیایی (CVD) یک روش مناسب برای رشد گرافن با کنترل ابعاد و تعداد لایه‌هاست. برای رشد گرافن به روش CVD از کاتالیست‌های مسطح استفاده می‌شود حال اگر از کاتالیست سه بعدی مانند فوم نیکل استفاده شود می‌توان گرافن سه بعدی را سنتز کرد [24, 35-38]. پس از حذف کاتالیست از طریق حل شدن در محلول‌های اسیدی یا بازی مناسب، گرافن سه بعدی با مورفولوژی و خواص کنترل شده حاصل می‌شود.

چنگ¹⁵ و همکارانش با استفاده از کاتالیست فوم نیکل گرافن سه بعدی را به روش CVD سنتز کردند و سپس با وارد کردن PDMS¹⁶ به ساختار آن کامپوزیت گرافن/PDMS سنتز شده است [24]. طرح کلی از مراحل ساخت در شکل 1 نشان داده شده است. با تجزیه حرارتی CH_4 در $1000\text{ }^\circ\text{C}$ و فشار محیط با نرخ تزریق گاز ثابت و در حضور فوم نیکل ماکروتخلخل با حفره‌های به هم پیوسته، فیلم‌های گرافن به ضخامت سه لایه روی فوم نیکل رسوبگذاری شد. سپس لایه‌ای نازک از $PMMA^{17}$ برای محافظت روی شبکه گرافنی نشانده شد. الگوی نیکل با محلول HCl (یا $FeCl_3$)

¹⁴ Template-assisted CVD Growth

¹⁵ Cheng

¹⁶ Polydimethylsiloxane

¹⁷ Polymethyl Methacrylate

¹⁸ Zhu

⁹ Organic Dyes

¹⁰ Oils

¹¹ Organic Solvents

¹² Assembly

¹³ Template

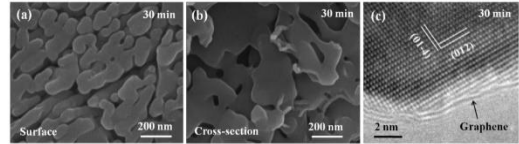
نمی‌تواند برای ساخت جاذب‌ها مناسب باشد و گرافن‌های سه‌بعدی ساخته شده به این روش نمی‌توانند به لحاظ اقتصادی نسبت به دیگر جاذب‌ها مزیت داشته باشند. از طرفی گرافن سه‌بعدی تولید شده به این روش گروه‌های عاملی مناسبی که بتواند به جذب کمک کند نخواهد داشت و برای عامل‌دار کردن آن باید یک مرحله دیگر به فرایند ساخت اضافه کرد که هزینه بر و زمان بر است. از مزایای مهم این دسته از روش‌ها امکان کنترل خیلی دقیق پارامترهای حاکم بر روش CVD است که گرچه برای ساخت ادوات دقیق الکترونیکی و اپتیکی اهمیت ویژه‌ای دارد اما برای استفاده از گرافن سه‌بعدی به عنوان جاذب به دقت بالایی نیاز نیست.

روش‌های مبتنی بر گردآوری صفحات گرافن و گرافن اکسید

در روش‌های مبتنی بر گردآوری صفحات گرافن و گرافن اکسید ابتدا باید صفحات در یک محلول پخش شوند. در این محلول تعادل نیرویی بین جاذبه واندروالس میان صفحات و نیروی دافعه الکترواستاتیکی به دلیل حضور گروه‌های عاملی روی صفحات گرافن اکسید برقرار می‌شود. هنگامی که به دلایلی هم چون تغییر pH، افزودن عوامل اتصال دهنده یا التراسونیک این تعادل شکسته شود ژل تشکیل می‌شود. به طور کلی در این دسته از روش‌ها ابتدا یک محلول از گرافن یا گرافن اکسید تهیه می‌شود و به شیوه‌ای از آن یک ژل تهیه می‌شود. در ادامه این ژل خشک می‌شود تا گرافن سه‌بعدی حاصل شود. اتصال صفحات گرافن می‌تواند شیمیایی یا فیزیکی باشد [5, 25, 26, 28, 29].

احیای هیدروترمال

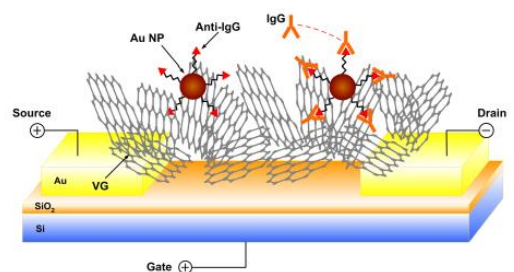
ژو²¹ و همکارانش در سال 2010 هیدروژل گرافن را با احیای هیدروترمال سنتز کردند. در این روش ابتدا محلول آبی پایدار از گرافن اکسید با غلظت 2 mg/mL در دمای 180 °C و به مدت دو ساعت تحت فرایند هیدروترمال قرار داده شد. پس



شکل 2: تصاویر SEM از (a) سطح و (b) سطح مقطع Al_2O_3 پوشانده شده با گرافن و (c) تصویر HRTEM آن [39].

رشد دادن بدون استفاده از الگو

در کنار رشد دادن به روش CVD بر روی الگو، روش‌های بدون استفاده از الگو نیز مورد بررسی قرار گرفته است. به عنوان مثال از روش $DC-PECVD$ ¹⁹ و استفاده از CH_4 به عنوان منبع کربن، صفحات عمودی گرافن بر روی زیرلایه‌های رسانایی همچون طلا و فولاد زنگ نزن رشد داده است. صفحات گرافن به خوبی هم به سطح و هم به یکدیگر اتصال دارند و ساختاری سه‌بعدی ایجاد کرده‌اند. با توجه به محل‌های فعالی که در دسترس نیز هستند از این نوع گرافن سه‌بعدی می‌توان برای کاربردهای حسگری بهره گرفت. طرح کلی از حسگر زیستی FET ²⁰ بر پایه گرافن سه‌بعدی در شکل 3 نشان داده شده است [40].



شکل 3: طرح کلی از حسگر FET مبتنی بر گرافن سه‌بعدی عمودی (VG) که در آن VGها بین الکترودها رشد داده شده است. نانوذرات طلا که آنتی‌بادی به آن‌ها متصل است نیز روی صفحات نشانده شده است [40].

به طور کلی گرافن‌های سه‌بعدی ساخته شده به روش مستقیم، استحکام پایینی دارند و برای ساخت آن‌ها به تجهیزات خاص و گران‌قیمت نیاز است از این رو این روش

²⁰ Field Effect Transistor

²¹ Zhu

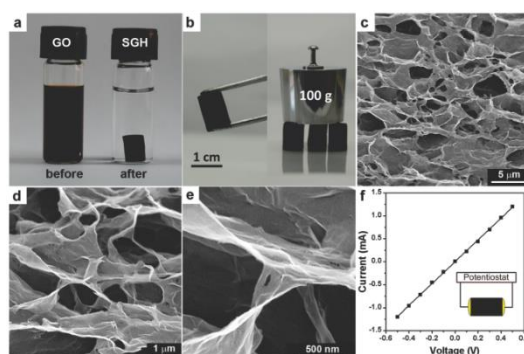
¹⁹ Direct Current- Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

از FeSO_4 (به عنوان مثال 0/1-0625 mmol) به سامانه ای شامل نانولوله کربنی و گرافن اکسید اضافه شده است. غلظت گرافن اکسید در آن 2 mg/mL بوده است و نانولوله کربنی با نسبت های وزنی 9:1، 7:3، 5:5، 3:7 و 1:9 برای نمونه های مختلف در ترکیب وجود داشته است. سپس ظرف حاوی مواد در حمام روغن به مدت 6 ساعت و در دمای 80°C 90 بدون هم زدن قرار داده شد. در پایان نیز هیدروژل تولید شده خارج شده است و سه بار با آب یون زدایی شده شسته و برای تبدیل آن به ایروژل با انجماد خشک خشک شده است. حضور کاتیون های Fe^{2+} به گرد آوری صفحات گرافن اکسید که بار سطحی منفی دارند کمک می کند تا به هم متصل شوند و ساختار سه بعدی راحت تر تشکیل شود [13].

به دلیل حضور نانولوله کربنی که نقش داربست را ایفا می کند، خواص مکانیکی ایروژل افزایش می یابد و مقدار کم تری یون آهن (نسبت به حالتی که نانولوله های کربنی وجود ندارد)، برای تشکیل ژل نیاز است. هم چنین به دلیل حضور کاتیون های Fe^{2+} ، نانومیله های $\alpha\text{-FeOOH}$ درون ساختار تشکیل می شود که به گردآوری نانوصفحات گرافن اکسید کمک می کند. حفره ها در این جاذب، اندازه میکرومتری دارند و گرچه سطح ویژه آن گزارش نشده است اما به نظر نمی رسد مقدار بالایی نیز داشته باشد [13].

نتایج آزمون مکانیکی فشاری برای نمونه ها نشان می دهد که مدول الاستیک نمونه ها با توجه به مقدار نانولوله کربنی یا CNT^{24} و یون آهن متفاوت است و مقادیری بین 0/011 تا 0/29 MPa را به خود اختصاص می دهد. در غلظت ثابت یون آهن، هر چه مقدار CNT افزایش می یابد مدول الاستیک کاهش می یابد. در مقدار ثابت CNT با افزایش غلظت یون آهن، مدول الاستیک افزایش می یابد. کرنش شکست نیز مقادیر بین 47 تا 100 درصد را به خود اختصاص داده است. هر چه غلظت یون آهن بیشتر شود، چون میزان نانومیله های شکننده $\alpha\text{-FeOOH}$ افزایش می یابد،

از خشک کردن ساختار سه بعدی حاصل به روش انجماد خشک²²، ساختار گرافن سه بعدی به دست آمده است. بررسی ها نشان داده است که اگر غلظت، کمتر از 2 mg/mL باشد، میان صفحات گرافن اکسید اتصال به سختی برقرار می شود. نتایج این گروه نشان می دهد که رسانایی الکتریکی هیدروژل ساخته شده 0/005 S/cm و مدول آن 490-450 kPa است [16]. تصاویر مربوط به مراحل ساخت هیدروژل و مشخصه یابی آن در شکل 4 نشان داده شده است.



شکل 4: تصویر محلول آبی همگن از گرافن اکسید قبل و بعد از احیای هیدروترومال در دمای 80°C و به مدت 12 ساعت؛ (b) تصاویری که بیانگر استحکام کافی هیدروژل گرافن برای جابجایی و تحمل بار است؛ (c-e) تصاویر SEM از ساختار متخلخل هیدروژل گرافن در بزرگنمایی های مختلف؛ (f) منحنی I-V برای هیدروژل گرافن که نشان دهنده رفتار اهمی است (طرح کلی داخل نمودار نحوه اندازه گیری را نشان می دهد). [16]

ژانگ و شی سازوکاری برای تشکیل ساختار سه بعدی حین احیای هیدروترومال پیشنهاد کرده اند. آن ها بیان کرده اند که با افزایش زمان و پیشرفت واکنش احیاء، گروه های عاملی اکسیژن دار کاهش می یابند و صفحات حاصل آبرگیز می شوند. بر هم کنش های آبرگیزی و $\pi-\pi$ موجب می شود تا بازآرایی تصادفی میان صفحات گرافن به وجود آید [14].

در پژوهش دیگر ژانگ²³ و همکارانش با احیای هیدروترومال گرافن اکسید و نانولوله کربنی در حضور یون های Fe^{2+} شبکه سه بعدی گرافن سنتز کردند. به این منظور مقدار مشخصی

²⁴ Carbon Nanotube

²² Freeze Drying

²³ Zhang



شکل 5: طرح کلی از مراحل مختلف ساخت ساختار سه بعدی گرافن/نانولوله کربنی با استفاده از ویتامین C به عنوان احیاکننده و خشک کردن ابربحرانی با CO_2 [41].

همان طور که گفته شد، سنتز گرافن سه بعدی با روش احیای شیمیایی در زمان کمتری کامل می شود و به همین دلیل نسبت به احیای هیدروترمال مزیت دارد اما در هر دو روش باید از روش های طولانی و پرهزینه خشک کردن هم چون انجماد خشک و خشک کردن با سیال ابربحرانی استفاده کرد. هم چنین چون اتصالات قوی میان صفحات وجود ندارد استحکام مکانیکی گرافن های سه بعدی ساخته شده به این دو روش چندان زیاد نیست البته افزودن نانولوله کربنی استحکام آن ها را افزایش می دهد.

گردآوری صفحات گرافن/گرافن اکسید به کمک الگو

یکی دیگر از روش های ساخت گرافن سه بعدی، استفاده از الگوست. چوی²⁷ و همکارانش از ذرات کروی پلی استایرن با قطر 2 میکرومتر به عنوان الگوی فداشونده استفاده کرده اند. در این روش ابتدا کلونید گرافن اصلاح شده شیمیایی (CMG²⁸) با بار منفی و سوسپانسون ذرات پلی استایرن (PS) با بار مثبت به طور جداگانه تهیه شده است. سپس این دو سامانه با هم مخلوط شدند و ذرات پراکنده شدند. برابر با 2 انتخاب شد که در این pH سطح هر دو ذره بار یکسان دارد. وقتی pH به مقدار 6 افزایش می یابد، صفحات CMG و ذرات PS به دلیل وجود جاذبه الکترواستاتیک و

کرنش شکست کاهش می یابد و مقادیر کمتری را به خود اختصاص می دهد [13].

ساخت گرافن سه بعدی به این روش نیازمند دمای به نسبت زیاد و زمان طولانی است.

احیای شیمیایی

روش احیای شیمیایی شبیه به روش احیای هیدروترمال است با این تفاوت که در این روش از یک احیا کننده استفاده می شود. حضور احیا کننده زمان واکنش را به شدت کاهش می دهد. از موادی که به عنوان عامل احیاکننده استفاده شده است می توان به سدیم اسکوربات، اسکوربیک اسید (ویتامین C)، ترکیبات گوگردار هم چون NaHSO_2 و Na_2S ، هیدروژن دیدید (HI) و هیدروکوئینون²⁵ اشاره کرد. فرایند در دمای $90-95^\circ\text{C}$ و به مدت 30 دقیقه تا 2 ساعت کامل می شود [17, 26]. در واقع با استفاده از احیا کننده زمان واکنش نسبت به روش احیای هیدروترمال کاهش می یابد.

سوی²⁶ و همکارانش از ویتامین C به عنوان احیاکننده و از نانولوله کربنی برای اتصال میان صفحات گرافن استفاده کرده اند. ابتدا مخلوطی همگن از نانولوله کربنی و گرافن اکسید با استفاده از همزن مافوق صوت تهیه شد. سپس مقدار مناسبی از ویتامین C و HCl به مخلوط افزوده شد و برای مدتی تحت همزن مافوق صوت قرار گرفت تا ویتامین C به طور کامل حل شود. HCl به منظور کاهش pH و در نتیجه افزایش سرعت پیشرفت واکنش و کاهش زمان تشکیل ژل افزوده شده است. هیدروژل گرافن/نانولوله کربنی با افزایش دمای مخلوط به مدت 12 ساعت به دست آمده است و سپس به روش ابربحرانی با CO_2 خشک شده است. استفاده از ویتامین C در نقش احیا کننده که سازگار با محیط زیست و روش خشک کردن ابربحرانی با CO_2 موجب شده است که این روش ساخت گرافن سه بعدی، روشی سبز باشد. طرح کلی مراحل ساخت ساختار سه بعدی گرافن/نانولوله کربنی به این روش در شکل 5 نشان داده شده است [41].

²⁷ Choy

²⁸Chemically Modified Graphene

²⁵Hydroquinone

²⁶ Sui

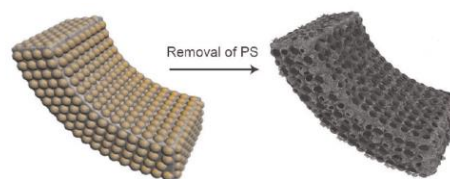
بود و به این دلیل سطح ویژه پایینی ($194/2 \text{ m}^2/\text{g}$) دارد [42].

استفاده از عامل اتصال برای گردآوری صفحات گرافن

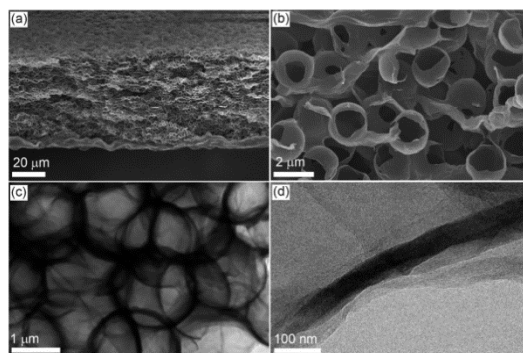
از عوامل اتصال دهنده برای بهبود برهم کنش و اتصال میان صفحات گرافن یا گرافن اکسید استفاده می‌شود. این مواد علاوه بر بهبود اتصال میان صفحات گرافن، می‌توانند در ایجاد خواص جدید یا بهبود خواص گرافن سه بعدی موثر باشند. عوامل اتصال دهنده مختلف هم چون پلی وینیل الکل (PVA) [43]، DNA [28] و یون‌های فلزی [44] به عنوان عامل اتصال دهنده برای ساخت گرافن سه بعدی مورد استفاده قرار گرفته است که در ادامه به چند مورد اشاره می‌شود.

فوم گرافن سه بعدی-پلی پیرول توسط لیو^{۲۹} و همکارانش با هدف جذب نفت از آب دریا ساخته شده است. این فوم از بازآرایی گرافن اکسید عامل دار شده (KGO) و مولکول‌های پیرول طی انجام سه واکنش پیوسته (اتصال عرضی، واکنش‌های پلیمره شدن و احیای هیدروترمال گرافن اکسید) ساخته شد. سازوکار پیشنهادی تشکیل این فوم در شکل 8 نشان داده شده است. ابتدا گرافن اکسید عامل دار می‌شود. پس از آن پیرول با گروه‌های عاملی KGO واکنش می‌دهد و در حضور آمونیوم پرسولفات (APS) فرایند پلیمره شدن کامل می‌شود و ساختار سه بعدی تشکیل می‌شود. در پایان ابتدا هیدروژل حاصل، انجماد خشک می‌شود و پس از آن با حرارت دهی گرافن اکسید به گرافن تبدیل می‌شود. نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که چگالی کامپوزیت گرافن-پلی پیرول $10-7 \text{ mg}/\text{cm}^3$ ، سطح ویژه آن (اندازه گیری شده توسط BET) $581 \text{ m}^2/\text{g}$ و حجم کلی تخلخلها cm^3/g 0/46 است. تخلخل‌هایی با گستره وسیعی از اندازه (از تخلخل‌های زیرمیکرونی گرفته تا چند میکرون) در این فوم ایجاد شده است و بیشینه اندازه تخلخل 564/6 نانومتر است. نتایج آزمون جذب نشان می‌دهد که گرچه جذبی که با روش انجماد خشک، خشک شده است جذب مناسبی دارد، اما اگر

آبگریزی به یکدیگر متصل می‌شوند و ساختار سه بعدی ایجاد می‌کنند. فیلم‌های کامپوزیتی CMG/PS بعد از فیلتر کردن سامانه حاصل می‌شود. با شستشوی فیلم کامپوزیتی با تولوئن، ذرات PS به صورت انتخاب پذیر شسته می‌شوند و ساختاری متخلخل (e-CMG) حاصل می‌شود. نتایج نشان داده است که با از بین رفتن ذرات PS، ساختار سه بعدی حاصل تخریب نمی‌شود چرا که پیوستگی مناسبی میان صفحات CMG وجود دارد [42]. طرح کلی از مراحل ساخت و تصاویر میکروسکوپی ساختار e-CMG به ترتیب در شکل‌های 6 و 7 نشان داده شده است.



شکل 6: طرح کلی از مراحل ساخت ساختار متخلخل گرافن (e-CMG): فیلم کامپوزیتی ذرات پلی استایرن و گرافن اطلاق شده (سمت چپ)؛ ساختار متخلخل فیلم e-CMG پس از حذف PS (سمت راست) [42].

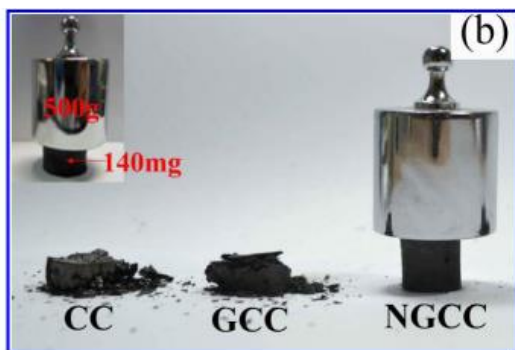


شکل 7: تصاویر میکروسکوپی الکترونی از ساختار متخلخل فیلم e-CMG: (a و b) تصاویر SEM در دو بزرگنمایی مختلف؛ (c و d) تصاویر TEM در دو بزرگنمایی مختلف [42].

گرافن سه بعدی ساخته شده به این روش استحکام پایینی دارد و برای استفاده در ابرخازن‌ها و ادوات تبدیل و ذخیره انرژی مناسب است. از آن‌جا که از ذرات 2 میکرومتری PS استفاده شده است اندازه تخلخل‌های آن میکرومتری خواهد

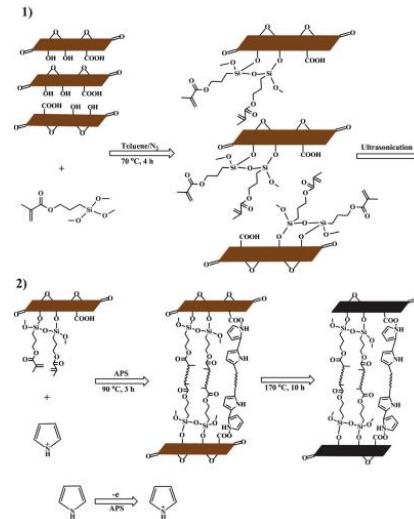
محبوس می شوند. تخلخل های NGCC گستره وسیعی از اندازه ها را دارا هستند و از تخلخل های زیرمیکرونی تا چند 10 میکرومتر را شامل می شود. سطح ویژه این جاذب $566/5 \text{ cm}^2/\text{g}$ و حجم تخلخل آن $0/577 \text{ cm}^3/\text{g}$ است. اگر اندازه تخلخل ها در آن کاهش یابد سطح ویژه افزایش خواهد یافت و می تواند به جاذب بهتری تبدیل شود. به لحاظ خواص مکانیکی نیز مدول و استحکام فشاری آن به ترتیب $0/95$ و $0/038 \text{ MPa}$ است که نسبت به دیگر ساختارهای گرافن سه بعدی مقدار بالایی محسوب می شود و این امکان را می دهد که حین جذب و بازیابی ساختار آن تخریب نشود و به عنوان یک جاذب با امکان استفاده چند باره مد نظر قرار گیرد [46].

به طور کلی، تخلخل به وجود آمده در این کرایوزل این قابلیت را داده است تا به عنوان جاذب به کار رود و استحکام مکانیکی مناسب و ساختار توده ای (شکل 9) این امکان را فراهم می کند تا مورد استفاده مجدد قرار گیرد. این جاذب علاوه بر انواع روغن ها می تواند برای جذب رنگینه ها از آب نیز مورد استفاده قرار گیرد [46]. البته می توان با کاهش اندازه تخلخل سطح ویژه را افزایش داد و آن را به جاذب با بازده بالاتر تبدیل کرد.



شکل 9: استحکام مکانیکی کرایوزل گرافن آلاینده شده با Ni (NGCC)، در مقایسه با کرایوزل بدون Ni (GCC) و کرایوزل بدون Ni و گرافن (CC) [46].

جاذب در شرایط محیط خشک شود به دلیل متلاشی شدن حفره ها و ترک خوردن ساختار جاذب، میزان جذب به کمتر از 50٪ کاهش می یابد [45]. استفاده از انجماد خشک علاوه بر افزایش زمان و هزینه ساخت جاذب، تولید جاذب در ابعاد بزرگ را نیز با مشکل مواجه می کند و در صورتی که از انجماد خشک استفاده نشود بازده جذب افت می کند.



شکل 8: سازوکار پیشنهادی برای تشکیل ساختار سه بعدی فوم گرافن - پلی پیرول [45].

لیو³⁰ و همکارانش کرایوزل گرافن آلاینده شده با نیکل را با افزودن رزورسینول و فرمالدهید (RF) به محلول حاوی گرافن اکسید (GO) و استفاده از کاتیون های Ni^{2+} ساخته اند. نسبت مولی رزورسینول به فرمالدهید، 1 به 2 و نسبت وزنی GO به رزورسینول 1 به 24/75 بوده است. کاتیون های Ni^{2+} توسط GO و RF کی لیت³¹ می شوند و از این رو این کاتیون نقش عامل اتصال دهنده میان GO و پیکر بندی RF را ایفا می کنند. محلول حاصل ابتدا در دمای 85°C پلیمره می شود و هیدروژل GO و RF که با Ni^{2+} آلاینده شده است به دست می آید. سپس هیدروژل حاصل ابتدا انجماد خشک می شود و سپس در جو خنثی حرارت داده می شود تا کربونیزه شود. ساختار نهایی از گرافن و کربن تشکیل شده است (NGCC). طی فرایند کربونیزه شدن کاتیون های Ni^{2+} به نانوذرات نیکل تبدیل می شوند و در ساختار کربنی

³¹ Chelate

³⁰ Liu

کننده^{۳۵} و سیتریک اسید به عنوان عامل اتصال عرضی استفاده شده است. f-rGO نیز نقش عامل تقویت کننده در این نانوکامپوزیت ایفا کرده است. برای سنتز هیدروژل نیز از متیلن بیس اکریل آمید (MBA) به عنوان عامل اتصال عرضی میان PVA و f-rGO استفاده شده است. این نانوکامپوزیت می تواند برای مهندسی بافت مورد استفاده قرار گیرد [47].

کبیری و همکارانش ابروژل گرافن-نانولوله کربنی را ساخته اند و به عنوان جاذب حلال های آلی معرفی کرده اند. برای ساخت ابروژل گرافن-نانولوله کربنی، گرافن اکسید (GO) و نانولوله کربنی (CNT) به نسبت 4 به 1 برای تشکیل این ابروژل به کار برده شد. 10 میلی گرم CNT به 10 میلی لیتر آب مقطر یون زدایی شده اضافه شده است و مخلوط حاصل به مدت 2 ساعت تحت امواج فراصوت قرار گرفته است تا محلول یکنواخت تشکیل شود. 20 میلی لیتر محلول آبی GO (2 میلی گرم بر میلی لیتر) به محلول حاوی CNT افزوده شد و به مدت 30 دقیقه تحت سونیکیشن قرار گرفت تا محلول یکنواخت GO-CNT تشکیل شود. سپس 1 mmol آهن سولفات^{۳۶} به محلول آبی GO-CNT افزوده شد و pH در مقدار 3/5 ثابت نگه داشته شد. ظرف واکنش به مدت 8 ساعت در دمای 90 °C در حمام روغن قرار داده شد تا هیدروژل گرافن-نانولوله کربنی (GN-CNT) تشکیل شود. هیدروژل حاصل، ابتدا در نیتروژن مایع منجمد شد و پس از آن در دمای 82 °C- و 1 mbar در دستگاه انجماد خشک قرار داده شد تا خشک شود. مراحل ساخت این ابروژل در شکل 10 نشان داده شده است [48].

ورسلی^{۳۲} و همکارانش نیز از روش سل-ژل و به کارگیری رزورسینول (R) و فرمالدهید (F) به عنوان عامل اتصال استفاده کرده اند. آن ها ابتدا محلول GO در آب را تهیه کردند. سپس R و F را به نسبت 1 به 2 به آن افزودند. سوسپانسیون حاصل نهایتاً که 4 درصد وزنی RF و 1 درصد وزنی GO دارد. از سدیم کربنات (C) به عنوان کاتالیست استفاده شده است. نسبت مولی R به C، 200 به 1 انتخاب شد. مخلوط سل-ژل در دمای 85 °C قرار داده می شود تا ژل تشکیل شود. سپس ژل مرطوب GO-RF از ظرف خارج می شود و با استون شسته می شود تا آب از حفره های آن زدوده شود. از CO₂ ابربحرانی برای خشک کردن ژل GO-RF استفاده شده است. در پایان ژل در دمای 1050 °C تحت جو نیتروژن قرار داده می شود تا پس از احیای گرمایی GO و تبدیل RF به کربن، ابروژل گرافن حاصل شود. نتایج EDAX نشان می دهد که اکسیژن اتمی پس از عملیات حرارتی از 17٪ به 1٪ کاهش یافته است. نتایج حاصل از جذب/واجذب نیتروژن نشان می دهد که ابروژل ساخته شده مزومتخلخل است و توزیع اندازه تخلخل آن در بازه nm 100-1 محاسبه شده است. حجم تخلخل و سطح ویژه آن که از BET 584 m²/g و 2/96 cm³/g و ترتیب به ترتیب محاسبه شده است که مقدار مناسبی محسوب می شود [18]. استفاده از خشک کردن ابربحرانی کاربردهای عملی این روش را کاهش می دهد چرا که هم به تجهیزات مناسب نیاز دارد و هم زمان و هزینه ساخت را افزایش می دهد.

پورجوادی و همکارانش از PVA به عنوان عامل اتصال میان صفحات گرافن استفاده کرده اند. در این روش ابتدا گرافن اکسید با ثعلب هیدرولیز شده^{۳۳} ترکیب شده است. ثعلب هم نقش احیاکننده و هم نقش پایدارکننده را برای گرافن ایفا می کند. سپس این گرافن اکسید احیاشده (f-rGO) توسط PVA به صورت هیدروژل و فیلم تهیه شده است. برای ساخت فیلم، از روش ریخته گری محلول^{۳۴} استفاده شده است و علاوه بر PVA از گلیسرول به عنوان عامل پلاستیک

³⁵ Plasticizer Agent

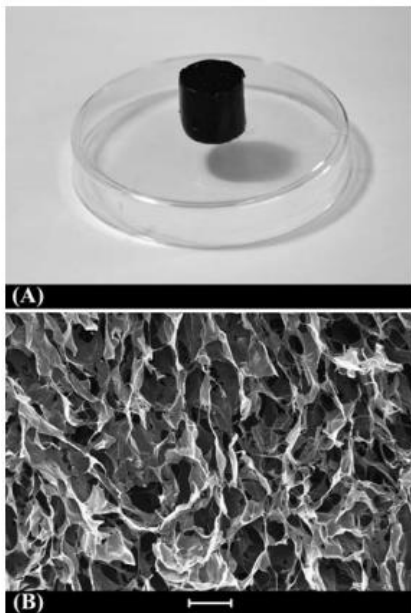
³⁶ Ferrous Sulphate

³² Worsley

³³ Hydrolyzed Salep

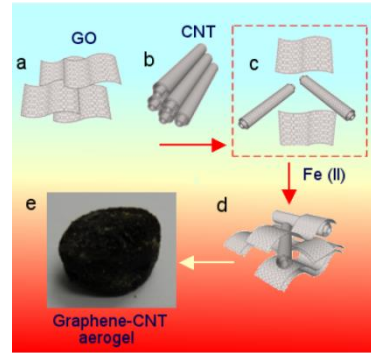
³⁴ Solution Casting

0/25 mL از محلول کیتوسان (5 mg/L) به همراه لیزاندن شدید به آن اضافه شد. ترکیب حاصل گرانیوی بالایی دارد. مخلوط تهیه شده در یک سرنگ با قطر 1/5 cm ریخته شد. سپس HCl با غلظت 0/1 مولار به سرنگ اضافه شد و بدون بر هم زدن حالت فصل مشترک زمان داده شد تا HCl به درون مخلوط نفوذ کند. pH مایع خروجی باید به دقت کنترل شود. وقتی این مایع اسیدی شد، با آب جایگزین می شود تا با نمک تشکیل شده و HCl باقی مانده جایگزین شود. افزودن آب تا زمانی که مایع خروجی به pH خنثی برسد ادامه می یابد. از هیدروژل موجود در سرنگ به همین شکل به عنوان ستون برای خالص سازی آب استفاده شده است که نتایج آن در بخش های قبل گزارش شده است [27]. تصویر میکروسکوپی از این هیدروژل و تصویر میکروسکوپی الکترونی آن در شکل 12 آمده است.



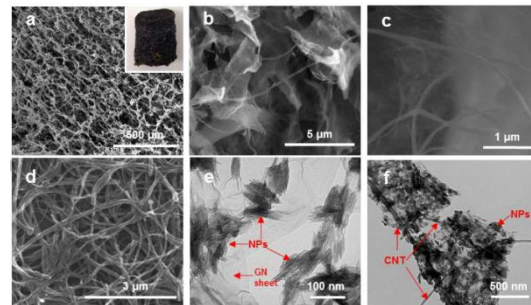
شکل 12: (A) تصویر هیدروژل گرافن اکسید/ کیتوسان و (B) تصویر SEM آن (مقیاس نشان داده شده 2 میکرومتر است) [27].

در پژوهش دیگر از آگاروز، که یک پلی ساکارید زیست سازگار است، به عنوان عامل اتصال دهنده فیزیکی و پایدارکننده استفاده شده است. به منظور ساخت هیدروژل گرافن اکسید/آگاروز، ابتدا آگاروز جامد (1 درصد وزنی) و پودر گرافن



شکل 10: طرحی کلی ساخت ابروژل GN-CNT (a) صفحات GO، (b) CNT، (c) مخلوط GO و CNT، (d) هیدروژل GN-CNT و (e) تصویری از ابروژل نهایی [48].

تصاویر SEM و TEM این ابروژل در شکل 11 نشان داده شده است. همان طور که ملاحظه می شود نانوذرات آهن اکسید روی صفحات گرافن احیا شده است. ساختار متخلخل ایجاد شده به دلیل وجود CNT و نقش آن ها به عنوان عامل ایجاد فاصله میان صفحات GO است از این رو با کاهش مقدار CNT، میزان تخلخل GN-CNT و در نتیجه بازده جذب آن کاهش می یابد. بیشینه سطح ویژه GN-CNT، m^2/g 315 گزارش شده است [48].



شکل 11: تصاویر SEM ابروژل GN-CNT: (a) ساختار متخلخل ابروژل، (b) و (c) ساختار ابروژل با بزرگنمایی بالاتر، (d) ساخته شده به روش CVD قبل از سونیکیشن، (e) و (f) تصاویر TEM صفحات گرافن که نشان دهنده وجود نانوذرات آهن اکسید و CNT است [48].

از دیگر موادی که به عنوان اتصال دهنده استفاده شده است می توان به کیتوسان اشاره کرد. برای ساخت گرافن سه بعدی به کمک کیتوسان، 0/6 mL از NaOH (0/5 مولار) به سوسپانسیون حاوی گرافن اکسید اضافه شده است. سپس

فوق‌بحرانی استفاده می‌شود که فرایندهایی زمان بر و گران قیمت هستند. این روش‌های خشک کردن هم چنین نیاز به تجهیزات دارند و در مواردی ابعاد جاذب را نیز محدود می‌کنند. بنابراین در زمینه انتخاب یک عامل اتصال ارزان و در دسترس و روش ساخت ارزان و بدون نیاز به دستگاه‌های خاص برای سنتز و خشک کردن گرافن سه بعدی هنوز خلاء وجود دارد. به ویژه در بحث جاذب‌ها که جاذب معرفی شده باید با جاذب‌های مرسوم که قیمت و البته بازده جذب پایینی دارند، رقابت کند، قیمت جاذب و قابلیت استفاده چند باره اهمیت فراوانی دارد.

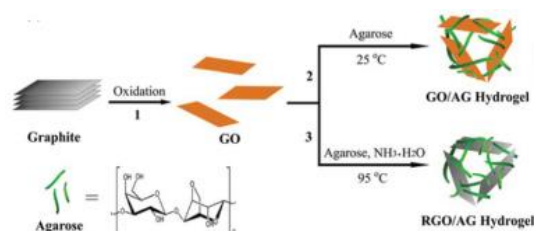
بحث و نتیجه‌گیری

خواص منحصر به فرد گرافن موجب شده است که این ماده بسیار مورد توجه قرار گیرد. توده‌ای شدن صفحات گرافن موجب می‌شود که خواص گرافن و به ویژه خواصی که به سطح آن مربوط می‌شود، افت کند و به عنوان مثال نتواند به عنوان یک جاذب مناسب برای جذب آلاینده‌ها از محیط آب و هوا عمل کند. گرافن سه بعدی تا حد بسیار زیادی توانسته است این مساله را حل کند. با وجود پتانسیل‌های گرافن سه بعدی، به نظر می‌رسد مواردی وجود دارد که کاربرد آن را به عنوان جاذب محدود می‌کند. مواردی هم‌چون استحکام مکانیکی کم و قیمت بالا (به دلیل مواد اولیه و روش‌های ساخت و خشک کردن پرهزینه)، که پژوهش‌های آینده می‌تواند بر این دو حوزه استوار باشد.

منابع

- [1] M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, and R. S. Ruoff, "Graphene-based ultracapacitors," *Nano letters*, vol. 8, pp. 3498-3502, 2008.
- [2] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, "Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene," *Science*, vol. 321, pp. 385-388, 2008.

اکسید (با غلظت نهایی 1 mg/mL) به 50 mL آب یون زدایی شده اضافه شد. سپس 20 میکرولیتر آمونیاک (28 درصد وزنی) به مخلوط اضافه شد. پس از هم زدن شدید به مدت 5 دقیقه، مخلوط در دمای 95 °C به مدت 1 ساعت قرار داده شد. در نهایت پس از سرد شدن مخلوط تا دمای اتاق ژلی سیاه رنگ از گرافن و آگاروز تشکیل می‌شود که همان هیدروژل کامپوزیتی گرافن/آگاروز است [34]. طرح کلی روش ساخت هیدروژل‌های گرافن اکسید/آگاروز (GO/AG) و گرافن/آگاروز (RGO/AG) در شکل 13 نشان داده شده است.



شکل 13: طرح کلی روش ساخت هیدروژل‌های گرافن اکسید/آگاروز (GO/AG) و گرافن/آگاروز (RGO/AG) [34].

با توجه به روش‌های مختلف معرفی شده برای ساخت گرافن سه بعدی، در روش‌های مبتنی بر CVD هزینه دستگاهی و فرایندهایی که پس از آن باید روی گرافن سه بعدی صورت گیرد بسیار بالاست و از طرفی گرچه گرافن سه بعدی حاصل، عیوب ساختاری کمتری دارد اما برای استفاده از آن به عنوان جاذب نیاز به چنین ساختار کاملی نمی‌باشد. اغلب گرافن‌های سه بعدی ساخته شده به روش احیای هیدروترمال و احیای شیمیایی نیز استحکام کافی را به عنوان یک جاذب با قابلیت استفاده چند باره بدون کاهش محسوس در بازده جذب ندارند. روش‌هایی که در آن‌ها از یک عامل اتصال برای ساخت گرافن سه بعدی استفاده می‌شود به نظر می‌رسد که بهترین روش برای ساخت جاذب‌های گرافن سه بعدی است چرا که می‌توان با انتخاب یک عامل اتصال مناسب، سطح ویژه، بازده جذب، میزان تخلخل و استحکام را افزایش داد. اما در روش‌های مبتنی بر گردآوری صفحات گرافن، برای خشک کردن از انجماد خشک و حتی خشک کردن با سیال

- graphene and graphene oxide sponge: material synthesis and applications to energy and the environment," *Energy & Environmental Science*, vol. 7, pp. 1564-1596, 2014.
- [12] X. Huang, Z. Yin, S. Wu, X. Qi, Q. He, Q. Zhang, Q. Yan, F. Boey, and H. Zhang, "Graphene-based materials: synthesis, characterization, properties, and applications," *Small*, vol. 7, pp. 1876-1902, 2011.
- [13] M. Zhang, B. Gao, X. Cao, and L. Yang, "Synthesis of a multifunctional graphene-carbon nanotube aerogel and its strong adsorption of lead from aqueous solution," *Rsc Advances*, vol. 3, pp. 21099-21105, 2013.
- [14] L. Zhang and G. Shi, "Preparation of highly conductive graphene hydrogels for fabricating supercapacitors with high rate capability," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, pp. 17206-17212, 2011.
- [15] H. Bi, X. Xie, K. Yin, Y. Zhou, S. Wan, L. He, F. Xu, F. Banhart, L. Sun, and R. S. Ruoff, "Spongy graphene as a highly efficient and recyclable sorbent for oil and organic solvents," *Advanced Functional Materials*, vol. 22, pp. 4421-4425, 2012.
- [16] Y. Xu, K. Sheng, C. Li, and G. Shi, "Self-Assembled Graphene Hydrogel via a One-Step Hydrothermal Process," *ACS nano*, vol. 4, pp. 4324-4330, 2010/07/27 2010.
- [17] H. Gao and H. Duan, "2D and 3D graphene materials: Preparation and bioelectrochemical applications," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 65, pp. 404-419, 2015.
- [18] M. A. Worsley, P. J. Pauzauskie, T. Y. Olson, J. Biener, J. H. Satcher Jr, and T. F. Baumann, "Synthesis of graphene aerogel with high electrical conductivity," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, pp. 14067-14069, 2010.
- [19] Y. Yao, S. Miao, S. Liu, L. P. Ma, H. Sun, and S. Wang, "Synthesis,
- [3] K. S. Novoselov, V. Fal, L. Colombo, P. Gellert, M. Schwab, and K. Kim, "A roadmap for graphene," *Nature*, vol. 490, pp. 192-200, 2012.
- [4] Z.-S. Wu, W. Ren, L. Gao, J. Zhao, Z. Chen, B. Liu, D. Tang, B. Yu, C. Jiang, and H.-M. Cheng, "Synthesis of graphene sheets with high electrical conductivity and good thermal stability by hydrogen arc discharge exfoliation," *ACS nano*, vol. 3, pp. 411-417, 2009.
- [5] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide," *Carbon*, vol. 45, pp. 1558-1565, 2007.
- [6] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi, and B. H. Hong, "Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes," *Nature*, vol. 457, pp. 706-710, 2009.
- [7] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, and Y. I. Song, "Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes," *Nature nanotechnology*, vol. 5, pp. 574-578, 2010.
- [8] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, and J. Kong, "Layer area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition," *Nano letters*, vol. 9, pp. 3087-3087, 2009.
- [9] G. Eda, G. Fanchini, and M. Chhowalla, "Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material," *Nature nanotechnology*, vol. 3, pp. 270-274, 2008.
- [10] W. S. Hummers Jr and R. E. Offeman, "Preparation of graphitic oxide," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 80, pp. 1339-1339, 1958.
- [11] V. Chabot, D. Higgins, A. Yu, X. Xiao, Z. Chen, and J. Zhang, "A review of

- Materials Chemistry A*, vol. 1, pp. 1992-2001, 2013.
- [28] Y. Xu, Q. Wu, Y. Sun, H. Bai, and G. Shi, "Three-dimensional self-assembly of graphene oxide and DNA into multifunctional hydrogels," *ACS nano*, vol. 4, pp. 7358-7362, 2010.
- [29] Z.-Y. Sui, Y. Cui, J.-H. Zhu, and B.-H. Han, "Preparation of three-dimensional graphene oxide-polyethylenimine porous materials as dye and gas adsorbents," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 5, pp. 9172-9179, 2013.
- [30] P. M. Sudeep, T. N. Narayanan, A. Ganesan, M. M. Shaijumon, H. Yang, S. Ozden, P. K. Patra, M. Pasquali, R. Vajtai, and S. Ganguli, "Covalently interconnected three-dimensional graphene oxide solids," *ACS nano*, vol. 7, pp. 7034-7040, 2013.
- [31] Y. Long, C. Zhang, X. Wang, J. Gao, W. Wang, and Y. Liu, "Oxidation of SO₂ to SO₃ catalyzed by graphene oxide foams," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, pp. 13934-13941, 2011.
- [32] J. Liang, Z. Cai, L. Li, L. Guo, and J. Geng, "Scalable and facile preparation of graphene aerogel for air purification," *Rsc Advances*, vol. 4, pp. 4843-4847, 2014.
- [33] Y. He, N. Zhang, F. Wu, F. Xu, Y. Liu, and J. Gao, "Graphene oxide foams and their excellent adsorption ability for acetone gas," *Materials Research Bulletin*, vol. 48, pp. 3553-3558, 2013.
- [34] Y. Wang, P. Zhang, C. F. Liu, and C. Z. Huang, "A facile and green method to fabricate graphene-based multifunctional hydrogels for miniature-scale water purification," *Rsc Advances*, vol. 3, pp. 9240-9246, 2013.
- [35] N. Li, Z. Chen, W. Ren, F. Li, and H.-M. Cheng, "Flexible graphene-based lithium ion batteries with ultrafast charge and discharge rates," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 109, pp. 17360-17365, 2012.
- [36] F. Yavari, Z. Chen, A. V. Thomas, W. Ren, H.-M. Cheng, and N. Koratkar, characterization, and adsorption properties of magnetic Fe₃O₄@graphene nanocomposite," *Chemical Engineering Journal*, vol. 184, pp. 326-332, 2012.
- [20] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, "The chemistry of graphene oxide," *Chemical Society Reviews*, vol. 39, pp. 228-240, 2010.
- [21] S. Nardecchia, D. Carriazo, M. L. Ferrer, M. C. Gutiérrez, and F. del Monte, "Three dimensional macroporous architectures and aerogels built of carbon nanotubes and/or graphene: synthesis and applications," *Chemical Society Reviews*, vol. 42, pp. 794-830, 2013.
- [22] M. S. Mauter and M. Elimelech, "Environmental applications of carbon-based nanomaterials," *Environmental Science & Technology*, vol. 42, pp. 5843-5859, 2008.
- [23] Y. Shen, Q. Fang, and B. Chen, "Environmental Applications of Three-Dimensional Graphene-Based Macrostructures: Adsorption, Transformation, and Detection," *Environmental Science & Technology*, vol. 49, pp. 67-84, 2014.
- [24] Z. Chen, W. Ren, L. Gao, B. Liu, S. Pei, and H.-M. Cheng, "Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition," *Nature materials*, vol. 10, pp. 424-428, 2011.
- [25] X. Cao, Z. Yin, and H. Zhang, "Three-dimensional graphene materials: preparation, structures and application in supercapacitors," *Energy & Environmental Science*, vol. 7, pp. 1850-1865, 2014.
- [26] Y. Ma and Y. Chen, "Three-dimensional graphene networks: synthesis, properties and applications," *National Science Review*, vol. 2, pp. 40-53, 2015.
- [27] Y. Chen, L. Chen, H. Bai, and L. Li, "Graphene oxide-chitosan composite hydrogels as broad-spectrum adsorbents for water purification," *Journal of*

- process," *ACS nano*, vol. 6, pp. 2693-2703, 2012.
- [45] H. Li, L. Liu, and F. Yang, "Covalent assembly of 3D graphene/polypyrrole foams for oil spill cleanup," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, pp. 3446-3452, 2013.
- [46] G. Wei, Y.-E. Miao, C. Zhang, Z. Yang, Z. Liu, W. W. Tjiu, and T. Liu, "Ni-doped graphene/carbon cryogels and their applications as versatile sorbents for water purification," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 5, pp. 7584-7591, 2013.
- [47] A. Pourjavadi, B. Pourbadiei, M. Doroudian, and S. Azari, "Preparation of PVA nanocomposites using salep-reduced graphene oxide with enhanced mechanical and biological properties," *Rsc Advances*, vol. 5, pp. 92428-92437, 2015.
- [48] S. Kabiri, D. N. Tran, T. Altalhi, and D. Losic, "Outstanding adsorption performance of graphene-carbon nanotube aerogels for continuous oil removal," *Carbon*, vol. 80, pp. 523-533, 2014.
- "High sensitivity gas detection using a macroscopic three-dimensional graphene foam network," *Scientific reports*, vol. 1, 2011.
- [37] Z. Chen, C. Xu, C. Ma, W. Ren, and H. M. Cheng, "Lightweight and Flexible Graphene Foam Composites for High-Performance Electromagnetic Interference Shielding," *Advanced Materials*, vol. 25, pp. 1296-1300, 2013.
- [38] M. T. Pettes, H. Ji, R. S. Ruoff, and L. Shi, "Thermal transport in three-dimensional foam architectures of few-layer graphene and ultrathin graphite," *Nano letters*, vol. 12, pp. 2959-2964, 2012.
- [39] M. Zhou, T. Lin, F. Huang, Y. Zhong, Z. Wang, Y. Tang, H. Bi, D. Wan, and J. Lin, "Highly conductive porous graphene/ceramic composites for heat transfer and thermal energy storage," *Advanced Functional Materials*, vol. 23, pp. 2263-2269, 2013.
- [40] S. Mao, K. Yu, J. Chang, D. A. Steeber, L. E. Ocola, and J. Chen, "Direct growth of vertically-oriented graphene for field-effect transistor biosensor," *Scientific reports*, vol. 3, 2013.
- [41] Z. Sui, Q. Meng, X. Zhang, R. Ma, and B. Cao, "Green synthesis of carbon nanotube-graphene hybrid aerogels and their use as versatile agents for water purification," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, pp. 8767-8771, 2012.
- [42] B. G. Choi, M. Yang, W. H. Hong, J. W. Choi, and Y. S. Huh, "3D Macroporous Graphene Frameworks for Supercapacitors with High Energy and Power Densities," *ACS nano*, vol. 6, pp. 4020-4028, 2012/05/22 2012.
- [43] H. Bai, C. Li, X. Wang, and G. Shi, "A pH-sensitive graphene oxide composite hydrogel," *Chemical Communications*, vol. 46, pp. 2376-2378, 2010.
- [44] H.-P. Cong, X.-C. Ren, P. Wang, and S.-H. Yu, "Macroscopic multifunctional graphene-based hydrogels and aerogels by a metal ion induced self-assembly