



Semnan University

Journal of Applied Chemistry

Journal homepage: <https://chemistry.semnan.ac.ir/>



Research Article

Synthesis and application of graphene oxide and sulfonated graphene oxide nanoparticles for using in nanofiltration membranes polyether sulfone

Nader Gholami^{id}, Hossein Mahdavi*^{id}
College of Science, University of Tehran, Tehran, Iran

PAPER INFO

Article history:

Received: 23/Sep/2021

Revised: 05/Jan/2022

Accepted: 19/Feb/2022

Keywords:

Graphene oxide (GO),
Sulfonated graphene oxide
(s-GO), Polyether sulfone,
Nanofiltration

ABSTRACT

In this study, graphene oxide (GO) was synthesized through the improved Hummer method and sulfonated graphene oxide nanoparticles (s-GO) were prepared by effective sulfonation reaction. To evaluate the effectiveness of nanofiltration membranes, the membranes were prepared based on the mixing of polyether sulfone with graphene oxide (GO) and sulfonated graphene oxide nanoparticles. Synthesis of GO and s-GO nanoparticles was structurally evaluated using FT-IR and Raman spectroscopy. Nanocomposite membrane containing nanoparticles were fabricated via phase inversion method and their performance was evaluated using membrane evaluation tests. Surface, cross-section morphology and membrane structure were observed by FE-SEM. The wettability of the membrane surface was determined by the test of contact angle, membrane porosity, water absorption and average membrane pore radius. Nanofiltration membrane performance was evaluated by measuring pure water flux, dye removal ability, desalination from aqueous solution, removal of heavy metals, fouling rate and flux recovery ratio. It seems, practically very hydrophilic $-OSO_3H$ groups located on GO surfaces can increase the hydrophilicity of the membrane and improve its anti-fouling properties in the final membrane. Fouling test for graphene sulfone-containing membranes showed better results.

DOI: <https://doi.org/10.22075/CHEM.2022.24632.2013>

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

*.Corresponding author: (for example: Assistant Professor of Inorganic Chemistry. E-mail address: hosinmahdavi@ut.ac.ir)

How to cite this article: Gholami, N., & Mahdavi, H. (2023). Synthesis and application of graphene oxide and sulfonated graphene oxide nanoparticles for using in nanofiltration membranes polyether sulfone. *Applied Chemistry*, 18(66), 241-260. (in Persian)

سنتز و کاربرد نانوذرات گرافن اکسید و گرافن اکسید سولفونه جهت استفاده در

غشاهای نانوفیلتراسیون پلی اتر سولفون

نادر غلامی، حسین مهدوی*

گروه شیمی پلیمر، دانشکده شیمی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۰۱/۰۷/۰۰ تاریخ تصحیح: ۱۵/۱۰/۰۰ تاریخ پذیرش: ۰۳/۱۱/۰۰

چکیده

در این مطالعه، ابتدا گرافن اکسید (GO) از طریق روش هامر بهبود یافته سنتز و نانوذرات گرافن اکسید سولفونه (S-GO) از طریق واکنش سولفوناسیون مؤثر و کارا تهیه شد. به منظور بررسی کارایی غشاهای نانوفیلتراسیون، این غشاهای بر اساس اختلاط پلی اتر سولفون با گرافن اکسید (GO) و نانوذرات گرافن اکسید سولفونه (S-GO) تهیه و مورد بررسی قرار گرفتند. با استفاده از طیف‌سنجی FT-IR و رامان سنتز نانوذرات سنتزی گرافن اکسید (GO) و گرافن اکسید سولفونه (S-GO) مورد ارزیابی ساختاری قرار گرفت. با استفاده از روش وارونگی فاز غشا نانوکامپوزیتی حاوی نانوذرات ساخته شد. مورفولوژی سطح، مقطع عرضی و ساختار غشاهای با کمک FE-SEM رصد شد. میزان ترشوندگی سطح غشا به کمک آزمون زاویه تماس، تخلخل غشا، میزان جذب آب و میانگین شعاع منفذ غشا تعیین گردید. عملکرد غشا نانوفیلتراسیون با اندازه‌گیری شار آب خالص، توانایی حذف رنگ، نمک زدایی از محلول آبی، حذف فلزات سنگین، میزان گرفتگی و نسبت بازیابی شار بررسی شد. به نظر می‌رسد عملاً گروه‌های بسیار آب‌دوست OSO_3H مستقر بر روی سطوح GO بتوانند در غشا نهایی موجب افزایش آبدوستی غشا و بهبود خواص ضدگرفتگی آن شوند. آزمون گرفتگی در مورد غشاهای حاوی گرافن اکسید سولفونه نتایج بهتری را نشان داد.

کلمات کلیدی: گرافن اکسید (GO)، گرافن اکسید سولفونه (S-GO)، پلی اتر سولفون، نانوفیلتراسیون.

۱-مقدمه

از دهه‌های گذشته، فناوری نانوکربن به دلیل خواص مختلف حیرت‌انگیز در مقایسه با پیش ماده‌های ماکرو یا میکرو آن‌ها، توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۱]. در گرافیت اتم‌های کربن چهارطرفیتی از طریق سه پیوند کووالانسی به سه اتم کربن دیگر متصل شده‌اند و یک ساختار شبکه‌ای شش گوشه‌ای را تشکیل می‌دهند. به هر کدام از این لایه‌ها، ورقه یا لایه گرافن گفته می‌شود [۲]. از خواص جالب گرافن می‌توان به تحرک الکترونی بسیار بالا در دمای محیط، اثر کوانتومی حال در دمای محیط، اثر میدان دوقطبی^۱، فاصله باند قابل تنظیم، استحکام عالی، شفافیت، قابلیت اصلاح شیمیایی و اتصال انواع گروه‌های عاملی شیمیایی به آن اشاره کرد [۳]. مکان‌های لبه گرافن با اتصال‌های آویزان سطح پایه با پیوند قوی کووالانسی و الکترون‌های π غیر مستقر بر روی اتم‌های کربن هیبریدی sp^2 واکنش‌پذیرتر هستند. بنابراین، اتصال‌های آویزان در لبه گرافن

^۱ Ambipolar field effect

می‌توانند برای اتصال کووالانسی گونه‌های شیمیایی مختلف به‌منظور بیان حلالیت، قابلیت تشکیل فیلم و/یا واکنش‌پذیری در عامل‌دار کردن شیمیایی بیشتر استفاده شوند [۴].

مواد نانوساختار پایه کربنی نظیر گرافن اکسید (GO) به‌دلیل زیاد بودن نسبت مساحت به سطح، انعطاف‌پذیری ساختار، تحرک عالی در حمل بار، هدایت الکتریکی و حرارتی خوب، مورد توجه بسیاری قرار گرفته‌اند [۵]. مزیت استفاده از گرافن اکسید (با فرم مسطحی که دارد) نسبت به CNTs (همتای لوله‌ای GO) آن است که گرافن اکسید (GO) در دو طرف برای عامل‌دار کردن دارای سایت‌های بیشتری می‌باشد [۶]. محلول حاوی ورقه‌های گرافن اکسید با گروه‌های کربوکسیلیک اسید واکنش‌پذیر در لبه و گروه‌های اپوکسی و هیدروکسیل در سطح پایه آن، به‌طور معمول حاصل اکسیداسیون محلول گرافیت با اکسیدکننده‌های قوی مانند HNO_3 ، KMnO_4 و H_2SO_4 است [۷]. صفحات دو بعدی گرافن اکسید (GO) پایداری مکانیکی، خواص پایداری فیزیکی-شیمیایی قابل قبول و حفرات نانومتری داشته و لذا به‌خوبی کاربردهای آن‌ها را در تصفیه آب توجیه و آن را به یک افزودنی جذاب در تهیه غشاهای کامپوزیتی تبدیل می‌کند (به‌ویژه برای نانوفیلتراسیون NF و نمک‌زدایی) [۸]. هزینه تولید گرافن در مقایسه با دیگر نانومواد بر پایه کربن بسیار پایین است [۹].

از نانوذرات گرافن اکسید (GO) به‌منظور بهبود خواص غشاها و اصلاح‌کننده آب‌دوستی برای غشاهای پلیمری نظیر PVDF [۱۰]، PSf [۱۱]، PES به‌منظور افزایش شار آب خالص [۷ و ۱۲ و ۱۳-۱۵]، افزایش پس‌زنی یون‌های یک و چند ظرفیتی، حذف رنگ‌ها و ...، به‌منظور ارتقادهنده ویژگی ضدگرفتگی [۷] و استحکام‌دهنده مکانیکی غشاهای MF (نظیر GO/PVDF [۱۰] استفاده شده است.

از طرف دیگر، از نانوکامپوزیت‌های پلیمری مشتقات گرافنی در تهیه غشاهای مختلف برای کاربردهایی نظیر تبادل سل سوختی [۱۶]، اولترافیلتراسیون [۱۷]، نانوفیلتراسیون [۱۲]، پیش‌تبخیری [۱۸] و جداسازی گاز [۱۹] استفاده شده است. در طی چند سال گذشته، محققان متعددی مشارکت گرافن اکسید را در ماتریکس‌های غشایی پلیمری متداول مانند پلی‌سولفون (PSf)، پلی‌اتر سولفون (PES)، پلی‌وینیلیدن‌دی‌فلوراید (PVDF)، پلی‌آکریلونیتریل (PAN) و کوپلیمرهای آن‌ها با هدف توسعه غشاهای نانوکامپوزیتی ضدگرفتگی مطالعه کرده‌اند [۱۲].

از واکنش سولفوناسیون برای سولفونه کردن گرافن اکسید (GO) به‌منظور به‌کارگیری در غشاهای پلیمری استفاده می‌شود. در واکنش سولفوناسیون با استفاده از عوامل سولفونه‌کننده نظیر کلروسولفونیک اسید (ClSO_3H) [۲۰]، سولفوریک اسید (H_2SO_4) [۲۱]، تری‌متیل‌سیلیل کلروسولفات ($(\text{CH}_3)_3\text{SiSO}_3\text{Cl}$) و تری‌اکسیدسولفور (SO_3) [۲۲] یک گروه سولفونیک اسید، SO_3H ، به ساختار یک مولکول یا یون به‌جای یک اتم هیدروژن وارد می‌شود [۲۳]. با سولفوناسیون نانوذرات گرافن اکسید (GO)،

^۱ Anti-fouling

گروه‌های OSO_3H - در حلقه اپوکسی و یا گروه‌های هیدروکسیل گرافن اکسید (GO) جایگزین می‌شوند [۲۴]. در فرآیند سولفوناسیون گرافن اکسید (GO)، بیشترین منطقه سولفونه دارای گروه‌های کربوکسیلیک‌اسید و هیدروکسیل، لبه‌ها و کناره‌های صفحات گرافیتی است. پیش بینی می‌گردد که ترکیب و تلفیق غشا پلیمری با نانوذرات گرافن اکسید سولفونه منجر به ایجاد غشا با خلعت آب‌دوستی بیشتر و کاهش گرفتگی آن نسبت به نانوذرات گرافن اکسید می‌شود. از آنجا که استقرار گروه‌های آب‌دوست باعث افزایش این خصیصه می‌شود، انجام فرآیند سولفوناسیون GO عملاً گروه‌های بسیار آب-دوست تر OSO_3H - را بر روی GO مستقر می‌کند و به‌نظر می‌رسد که بتوانند در غشا نهایی تهیه شده موجب افزایش آب-دوستی غشا و بهبود خواص ضدگرفتگی آن شوند.

در این کار، با توجه به مطالعات معمول، گرافن اکسید (GO) سنتز شده و با تغییراتی همچون استفاده از $\text{H}_2\text{SO}_4 + 65\% \text{SO}_3$ به جای سولفوریک‌اسید دودکننده با میزان $30\% \text{SO}_3$ واکنش سولفوناسیون انجام که نتایج عملکرد غشاها در این پژوهش نسبت به غشاها مشابه در متون علمی بهبود یافته است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

در جدول ۱ مشخصات مواد مورد استفاده به‌همراه نام شرکت سازنده آمده است.

جدول ۱ لیست مشخصات مواد استفاده شده

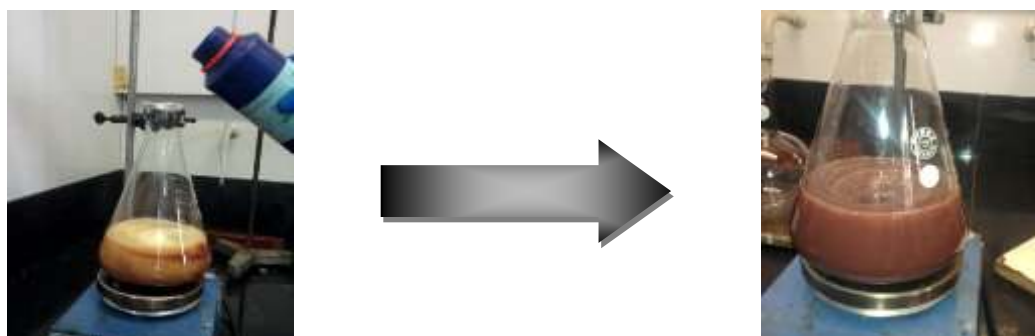
مشخصات	شرکت سازنده	علامت اختصاری	ماده
(خلوص ۳۰٪)	Sigma-Aldrich	H_2O_2	آب اکسیژنه
(خلوص بالای ۹۹٪)	Sigma-Aldrich	Et_2O	دی‌اتیل‌اتر
(خلوص ۳۷٪)	Sigma-Aldrich	HCl	هیدروکلریدریک‌اسید
(خلوص ۸۵٪)	Sigma-Aldrich	H_3PO_4	فسفریک‌اسید
خلوص ۹۹٪	Merck	KMnO_4	پتاسیم‌پرمنگنات
خلوص ۹۸٪	Merck	H_2SO_4	سولفوریک‌اسید
خلوص ۹۸٪	Merck	$\text{H}_2\text{SO}_4 + 65\% \text{SO}_3$	سولفوریک‌اسید دودکننده
متوسط اندازه ذرات > 100 نانومتر	Merck	Graphite	گرافیت

۲-۲- سنتز نانوذرات گرافنی

۲-۲-۱- تهیه نانوذرات گرافن اکسید (GO)

در این روش مقدار ۳ گرم از گرافیت به بالن ۵۰۰ میلی‌لیتری اضافه و سپس به محلول حاصل ۳۶۰ میلی‌لیتر سولفوریک‌اسید غلیظ و ۴۰ میلی‌لیتر فسفریک‌اسید (نسبت ۱:۹) اضافه گردید. در ادامه بالن فوق را در حمام فراصوت به‌مدت ۶۰ دقیقه قرار داده و سپس مقدار ۱۸ گرم پتاسیم‌پرمنگنات به آن افزوده و با استقرار ستون رفلاکس، واکنش به‌مدت ۲۴ ساعت در دمای 45°C بر روی همزن مغناطیسی حرارتی تکمیل گردید. در ادامه کار، دقایقی بالن واکنش را در دمای محیط سرد و سپس به

بشر بزرگ حاوی ۴۰۰ میلی لیتر یخ حاصل از آب دیونیزه منتقل شد. پس از سرد شدن محلول مزبور ۳ میلی لیتر آب اکسیژنه ۳۰٪ به آن اضافه گردید.



شکل ۱ تغییر رنگ از پرتقالی به شیرکاکائویی پس از افزایش آب اکسیژنه ۳۰٪

در ادامه محلول حاصل چند بار در ۴۰۰۰rpm سانتریفیوژ و محلول بالایی دور ریخته شد. سپس مخلوط پایینی با محلول حاوی مقادیر مساوی از آب مقطر، اتانول و هیدروکلریک اسید ۳۰٪ (۲۰۰ میلی لیتر از هر کدام) شستشو و سانتریفیوژ شد. در ادامه مخلوط مزبور چندین مرتبه با آب مقطر شسته و مجدداً سانتریفیوژ گردید. مراحل شستشوی فوق چندین بار تکرار تا در نهایت pH محلول بالایی خنثی شد. در انتها گرافن اکسید حاصل در دمای ۴۰°C خشک و جمع آوری گردید. جزئیات واکنش-های سنتز گرافن اکسید (GO) در جدول ۲ آمده است.

جدول ۲ جزئیات سنتزی گرافن اکسید

نمونه	گرافیت (گرم)	H ₂ SO ₄ (میلی لیتر)	H ₃ PO ₄ (میلی لیتر)	KMnO ₄ (گرم)	زمان (ساعت)	دما (°C)
۱	۱/۵	۱۸۰	۲۰	۹	۲۴	۴۵
۲	۳	۳۶۰	۴۰	۱۸	۲۴	۴۵
۳	۳	۱۸۰	۲۰	۹	۲۴	۴۵

۲-۲-۲- تهیه نانوذرات گرافن اکسید سولفونه (s-GO)

گرافن اکسید سولفونه به صورت زیر تهیه شد [۲۴]. مقدار ۳۰ میلی گرم از گرافن اکسید (GO) به بالن ۲۵ میلی لیتری اضافه و سپس به محلول حاصل ۹ میلی لیتر سولفوریک اسید دودکننده (H₂SO₄+ ۶۵٪SO₃) اضافه گردید. درب بالن را بسته و برای تکمیل واکنش به مدت ۷۲ ساعت در دمای محیط بر روی همزن مغناطیسی به هم زده شد. پس از این مدت یک سوسپانسیون قهوه‌ای تیره به دست آمد. در ادامه کار به سوسپانسیون مزبور قطره قطره و به آرامی در حدود ۶۰ میلی لیتر دی‌اتیل اتر کاملاً خشک و بی‌آب افزوده و در حالی که بالن درون حمام یخ قرار داشت محتویات آن به شدت به هم زده شد. در ادامه محلول حاصل چند بار در دور ۴۰۰۰rpm سانتریفیوژ شده و محلول بالایی دور ریخته شد. سپس مخلوط پایینی برای دو مرتبه دیگر و هر بار با ۶۰ میلی لیتر دی‌اتیل اتر کاملاً خشک و بی‌آب شستشو و سانتریفیوژ گردید. پس از مراحل شستشوی مذکور جامد

به دست آمده در دمای 40°C به مدت یک شب خشک و جمع آوری شد. تهیه گرافن اکسید سولفونه در طی چندین واکنش و با مقادیر متفاوت انجام شد که جزئیات این واکنش ها در جدول ۳ آمده است.

جدول ۳ جزئیات واکنش های سنتز گرافن اکسید سولفونه (s-GO)

نمونه	گرافن اکسید (گرم)	$\text{H}_2\text{SO}_4+65\%\text{SO}_3$ (میلی لیتر)	زمان (ساعت)	دما ($^{\circ}\text{C}$)
۱	۰/۰۳	۹	۷۲	۲۵
۲	۰/۱	۳۰	۷۲	۲۵
۳	۰/۲	۶۰	۷۲	۲۵
۴	۰/۴	۱۲۰	۷۲	۲۵
۵	۰/۵	۱۵۰	۷۲	۲۵

۳-۲-۳- سنتز غشاهای نانوفیلتراسیون

مطابق مطالعات انجام شده، غشا نانوکامپوزیت به روش وارونه سازی فاز با استفاده از محلول های ریخته گری حاصل از انحلال ۱۸ درصد وزنی پلی اتر سولفون و مقادیر مختلف وزنی از نانو ذرات سنتز شده در مراحل ۲-۲ در حلال دی متیل فرمامید و استفاده از عامل حفره ساز پلی وینیل پیرولیدون و با ضخامت ۲۵۰ میکرومتر به شرح مندرج در جدول ۴ ساخته شد [۱۴].

جدول ۴ ترکیب درصد های اجزاء مورد استفاده در محلول پلیمری برای تهیه غشاهای نانوکامپوزیتی (پلی اتر سولفون / گرافن اکسید و پلی اتر سولفون / گرافن اکسید سولفونه)

نام غشا	GO (%)	s-GO (%)	PVP (%)
M0	۰	۰	۰
M1	۰/۵	۰	۰
M2	۰	۰/۵	۰/۵
M3	۱	۰	۰/۵
M4	۰	۱	۰
M5	۱	۰	۱
M6	۰	۱	۱

۳-۳-۱- ابزارهای شناسایی

۳-۳-۱-۱- شناسایی نانوذرات

برای شناسایی نانوذرات از ابزارها و تکنیک های شناسایی طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) و طیف سنجی رامان به شرح زیر استفاده گردید [۲۵].

۳-۳-۱-۱-۱- طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)

آنالیز FT-IR به منظور رصد و بررسی سطح گرافن اکسید (GO)، گرافن اکسید سولفونه (s-GO) و بررسی گروه های عاملی به وجود آمده بر روی ساختار گرافنی توسط دستگاه FT-IR با مدل TENSOR 27 Bruker صورت گرفت. با استفاده از پتاسیم

^۱ Fourier Transform Infrared

بروماید از نمونه‌های پودری قرص تهیه و سپس توسط اسپکترومتر آنالیز گرفته شد. برطبق آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز، جذب‌ها در اعداد موج مختلف نشانه وجود ارتعاشات منحصر به فرد در ساختارهای شیمیایی بود. ایجاد گروه‌های عاملی جدید از مقایسه طیف جذبی گرافن اکسید (GO) و گرافن اکسید سولفونه (s-GO) تأیید شد [۲۶].

۳-۱-۲- طیف‌سنجی رامان^۲

یکی دیگر از ابزارهای رصد مورد استفاده، آنالیز رامان است. طیف‌سنجی رامان یکی از قویترین تکنیک‌ها برای مطالعه تغییرات ساختاری در گرافیت و مشتقات آن است. به‌تازگی طیف‌سنجی رامان به‌منظور ارزیابی گونه‌های آلی توسعه یافته است [۲۷]. به-منظور بررسی ساختارهای گرافیت، گرافن اکسید (GO) و گرافن اکسید سولفونه (s-GO) از دستگاه رامان مدل Takram P50C0R10 با طول موج ۷۸۵ نانومتر استفاده شد. نمونه‌ها به‌صورت پودری استفاده شدند.

۳-۲- شناسایی غشا و بررسی عملکرد

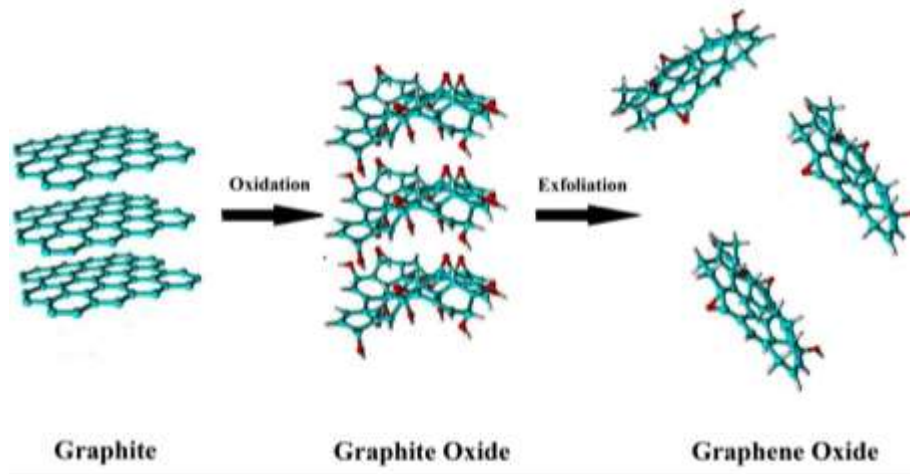
برای شناسایی و ارزیابی عملکرد غشاها از ابزارها و تکنیک‌های شناسایی به شرح ذیل استفاده می‌شود. میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) یکی از ابزارهای مورد استفاده در فناوری نانو است که با کمک بمباران الکترونی تصاویر اجسامی به کوچکی ۱۰ نانومتر را برای مطالعه تهیه می‌کند. ریخت‌شناسی (مورفولوژی) سطح بالا و مقطع عرضی و ساختار غشاها به کمک FE-SEM (میکروسکوپ الکترونی روبشی تابش میدانی) رصد شده و برش عرضی غشاها با شکستن غشاها در نیتروژن مایع تهیه می‌شوند. یکی از عوامل تعیین کننده در میزان ترشوندگی یک سطح، زاویه تماسی مایع با آن است. سطح آب‌گریز غشاها از طریق اندازه‌گیری زاویه تماس استاتیک آب با استفاده از زاویه‌سنج (گونئومتر) زاویه تماس در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد بررسی و این ارزیابی حداقل پنج مرتبه و به‌صورت تصادفی روی سطح هر غشا برای تعیین مقدار میانگین زاویه تماس و تصویربرداری از قطره‌ها با استفاده از دوربین دیجیتال انجام می‌شود. هر چه زاویه تماس به صفر نزدیکتر باشد ترشوندگی بیشتر و با افزایش زاویه تماس میزان ترشوندگی سطح کاهش می‌یابد [۲۸]. میزان تخلخل تقریبی غشا (ε) از طریق اندازه‌گیری اختلاف وزن در دو حالت غشا مرطوب پس از غوطه‌وری در آب مقطر به مدت ۲۴ ساعت و غشا خشک پس از خشک کردن غشا در آن به مدت ۲۴ ساعت اندازه‌گیری می‌شود تا میزان تخلخل غشاهای حاوی نانوذرات GO و s-GO در مقایسه با غشاهای بدون نانوذرات مذکور بررسی گردد [۲۹]. میزان جذب آب، توسط غشا به کمک تکه‌هایی از غشا غوطه‌ور در آب مقطر در مدت ۲۴ ساعت تعیین می‌گردد. بررسی تمایل ورقه غشاها به نفوذ و جذب آب می‌باشد چرا که هدف از به‌کارگیری نانوذرات GO و s-GO افزایش خصلت آب‌دوستی غشا می‌باشد [۳۰]. میانگین شعاع منفذ غشا به کمک معادله Guerout - Elford - Ferry تعیین می‌شود [۳۱].

^۲ Raman spectroscopy

۴- بحث و نتیجه گیری

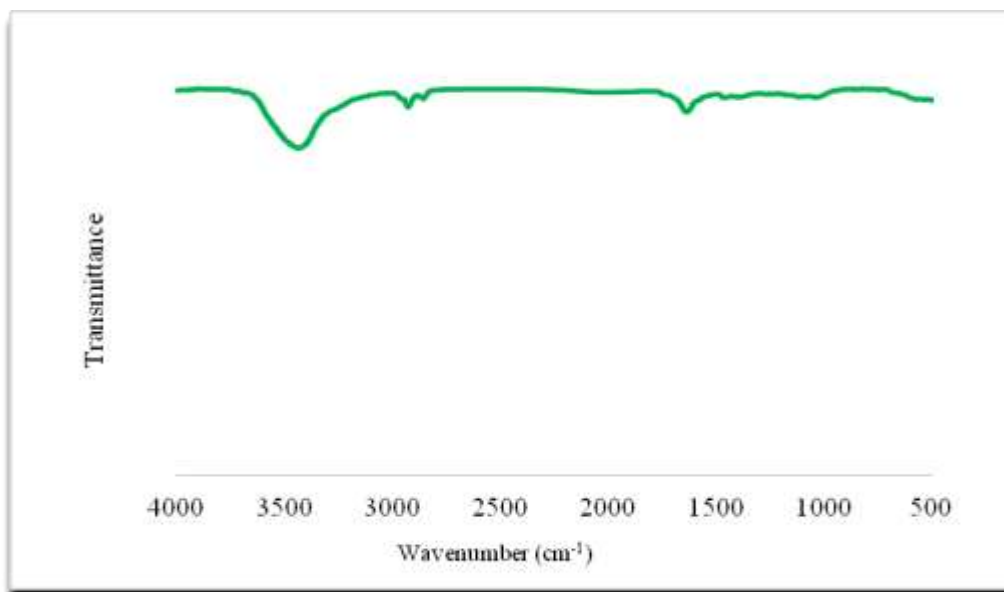
۴-۱- تهیه و شناسایی نانوذرات گرافن اکسید (GO)

مطابق مطالعات گسترده به عمل آمده بهترین روش تهیه گرافن اکسید (GO) بر اساس روش شرح داده شده در بخش تجربی انجام شد (شکل ۲).

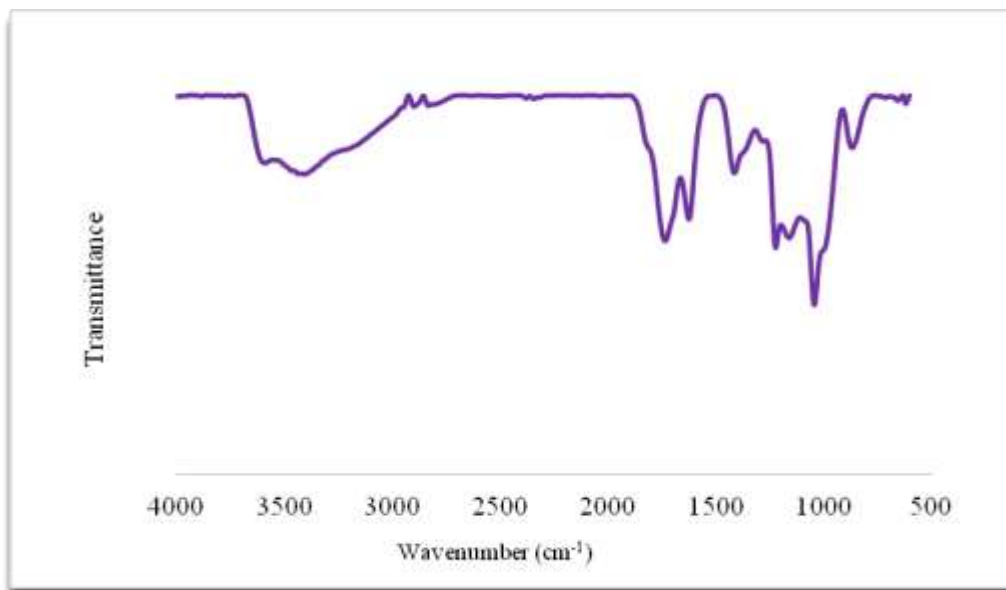


شکل ۲ سنتز گرافن اکسید (GO) از گرافیت

شکل‌های ۳ و ۴ به ترتیب طیف‌های FT-IR مربوط به گرافیت و گرافن اکسید (GO) تهیه شده را نشان می‌دهد. در شکل ۴ دیده می‌شود پیک‌های مشاهده شده در 3350 ، 1715 ، 1390 و 1053 cm^{-1} متعلق به گروه‌های هیدروکسیل، کربونیل و C-O ارتعاشی گروه‌های اپوکسی در نمونه گرافن اکسید (GO) می‌باشند.



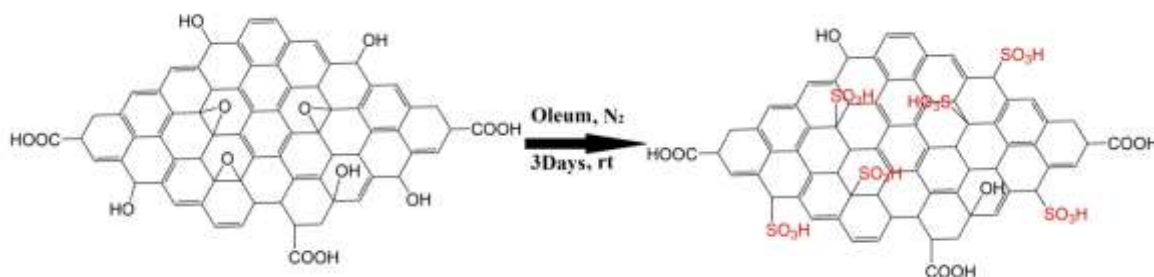
شکل ۳ طیف مادون قرمز گرافیت



شکل ۴ طیف مادون قرمز گرافن اکسید (GO)

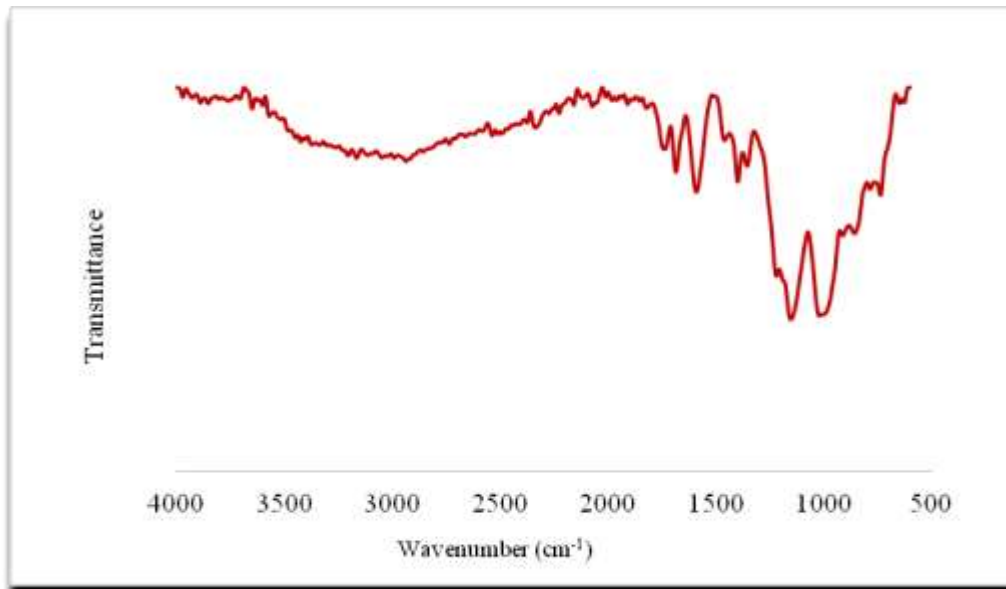
۲-۴-تهیه و شناسایی نانوذرات گرافن اکسید سولفونه (s-GO)

در فرآیند سولفوناسیون گرافن اکسید (GO)، لبه‌ها و کناره‌های صفحات گرافیتی دارای گروه‌های کربوکسیلیک‌اسید و هیدروکسیل بیشترین منطقه سولفونه‌شده است. سنتز گرافن اکسید سولفونه ($\text{GO-OSO}_3\text{H}$) به‌طور منطقی با جایگزینی گروه‌های $\text{-SO}_3\text{H}$ در حلقه اپوکسی و یا گروه‌های هیدروکسیل گرافن اکسید (GO) انجام می‌پذیرد [۲۴]. در ابتدا گرافن اکسید (GO) از گرافیت تهیه و سپس به گرافن اکسید سولفونه (s-GO) تبدیل شد. به‌منظور تهیه GO- OSO_3H ، پودر گرافن اکسید (GO) خشک در سولفوریک‌اسید دودکننده ($\text{H}_2\text{SO}_4 + 65\% \text{SO}_3$) پراکنده و هم‌زده شد. شکل ۵ تصویر کلی فرآیند سولفوناسیون گرافن اکسید (GO) را نشان می‌دهد.



شکل ۵ سنتز گرافن اکسید سولفونه (s-GO) از گرافن اکسید (GO)

در مورد نمونه گرافن اکسید (GO) سولفونه پیک‌های 1140 ، 1325 ، 1000 و 750 cm^{-1} می‌تواند به‌ترتیب برای گروه‌های S=O ، گروه‌های SO_3H و پیوندهای S-O اختصاص یابد (شکل ۶). ظهور این پیک‌های جدید، موفقیت عامل‌دارشدن نانوذرات GO با سولفونیک‌اسید را تأیید کرد [۳۲].



شکل ۶ طیف مادون قرمز گرافن اکسید سولفونه (s-GO)

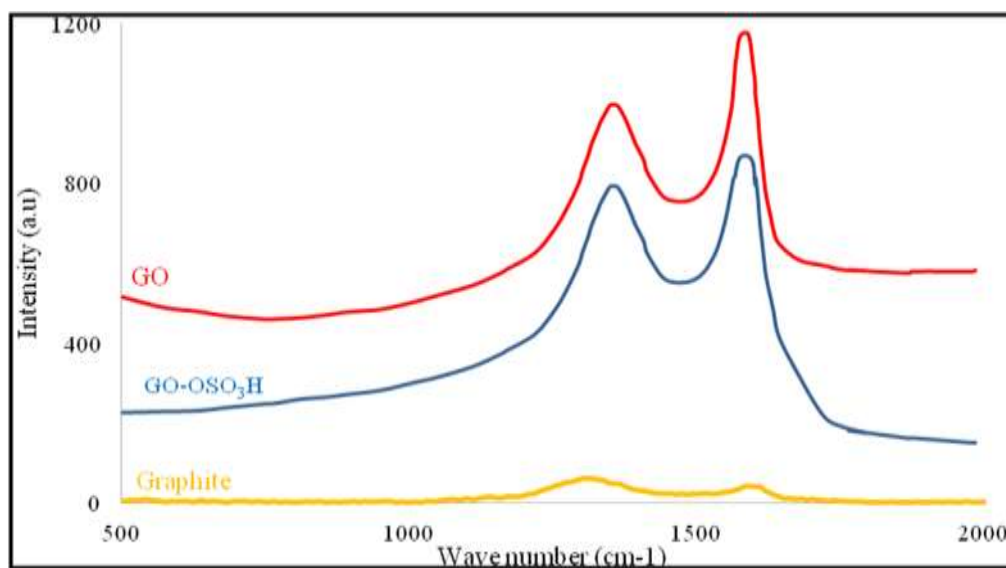
طیف‌های رامان مربوط به گرافیت، گرافن اکسید (GO) و گرافن اکسید سولفونه (s-GO) تهیه شده در شکل ۷ دیده می‌شود. با توجه به این شکل، طیف گرافیت دارای دو باند متمایز است، یکی باند D^{\square} ظاهر شده در عدد موج 1300 cm^{-1} ناشی از برانگیختگی رزونانس دوگانه D^{\square} فونون‌های مجاور نقطه K در محدوده بریلوئن D^{\square} و دیگری باند G ظاهر شده در عدد موج 1580 cm^{-1} که در مطابقت با فونون‌های LO متمرکز شده در محدوده بریلوئن است [۳۳].

به‌طور کلی می‌توان بیان کرد که باند D مربوط به ارتعاشات اتم‌های کربن با هیبریداسیون SP^3 ناشی از نقایص ساختاری و بی-نظمی‌های به‌وجود آمده و باند G مربوط به ارتعاشات اتم‌های کربن با هیبریداسیون SP^2 ساختار شبکه‌ای شش ضلعی دو بعدی گرافیت می‌باشد. به‌طور کلی می‌توان بیان کرد که باند ساختار شبکه‌ای شش ضلعی دو بعدی گرافیت می‌باشد.

¹ D band

^f Double-resonance excitation

^g Brillouin zone



شکل ۷ طیف رامان گرافیت، گرافن اکسید (GO) و گرافن اکسید سولفونه (s-GO)

به منظور مقایسه بهتر طیف‌ها در طیف‌سنجی رامان از معیار I_D/I_G (نسبت شدت باندهای D به G) استفاده شد. این نسبت در واقع اطلاعاتی را از مقدار نسبی تغییر ساختار و بی‌نظمی در نمونه‌های اکسیدی و سولفونه در اختیار گذارد. هر چه این نسبت بزرگتر باشد اصلاح و تغییر ساختار بیشتر واقع شده است.

بر اساس این نتایج نسبت I_D/I_G مزبور در گرافیت ۰/۵۲ می‌باشد که با تهیه گرافن اکسید (GO) این نسبت به ۰/۸۴ افزایش یافته است. این مقدار برای نمونه s-GO مقدار ۰/۹۳ می‌باشد که نشان داد مقادیر تغییر ساختار و ایجاد بی‌نظمی نسبت به گرافیت بیشتر شده و در مورد گرافن اکسید سولفونه (s-GO) نسبت به گرافن اکسید (GO)، باز هم تغییر بیشتری کرده است. این نتایج در مطابقت مناسب با کارهای پژوهشی گزارش شده توسط رن^[۳۴] و استانکوویچ^[۳۵] بود. به علت وجود گروه‌های عاملی بسیار قطبی در ساختار نانوذرات گرافن اکسید سولفونه می‌توان انتظار داشت تا میزان آب‌دوستی آن‌ها بالا بوده و لذا انتظار اثر بخشی زیاد نانوذرات گرافن اکسید سولفونه بر روی غشاهای پلیمری به ویژه در محدوده نانوفیلتراسیون و اولترافیلتراسیون منطقی است. بر همین اساس در این پژوهش نانوذرات سولفونه شده به دست آمده در تهیه غشا نانوفیلتراسیون به کار گرفته شد و نتایج بسیار خوب حاصل اثر بخشی قابل ملاحظه این نانوذره را نشان داد. در غشاهای نانوکامپوزیتی مورد اشاره به علت وجود نانوذرات گرافن اکسید سولفونه و نیز افزایش میزان آن‌ها در ماتریکس پلیمری، افزایش شار آب خالص و همچنین بهبودی در آب‌دوستی غشاها ایجاد شد. آزمون گرفتگی در مورد غشاهای حاوی گرافن اکسید سولفونه نتایج بهتری را نشان داد که علت این امر تفاوت در میزان آب‌دوستی نانوذرات گرافن اکسیدی و گرافن اکسیدی سولفونه به کار رفته بود. نتایج ضدگرفتگی نشان داد که نمونه حاوی ۰/۵ درصدوزنی نانوذرات گرافن اکسید سولفونه دارای

^h Ren

ⁱ Stankovic

بیشترین بازیافت شار بعد از گرفتگی و همچنین پایین‌ترین گرفتگی برگشت‌ناپذیر بود. میزان پس‌زنی بهتری برای فلزات سنگین در نمونه‌های حاوی ۱ درصدوزنی گرافن اکسید سولفونه به‌دست آمد.

۳-۴-آزمون‌های عملکرد غشاها

عملکرد غشا نانوفیلتراسیون با استفاده از سیستم سل فیلتراسیون ۱۵۰ میلی لیتری بن بستی همزن‌دار مجهز به مسیر ورودی گاز نیتروژن، فشار عملیاتی ۵ بار و در دمای اتاق بررسی و شار آب خالص [۳۶]، توانایی حذف رنگ، دفع نمک (نمک زدایی) از محلول آبی، حذف فلزات سنگین (استفاده از جذب اتمی برای شناسایی عناصر موجود در حلال عبور کرده از غشا)، حذف رنگ (اندازه‌گیری میزان رنگ در حلال عبور کرده از غشا، با استفاده از طیف‌سنجی UV-Vis در طول موج مناسب [۳۶]) و آزمایشات گرفتگی اندازه‌گیری می‌شود. ویژگی ضدگرفتگی و نسبت بازیابی شار (FRR) غشاهای نانوکامپوزیتی PES / GO و PES / s-GO به کمک اندازه‌گیری شار آب و محلول حاوی پروتئین حیوانی (BSA) به عنوان عامل ایجاد گرفتگی در سل همزن‌دار در فشار عملیاتی و تعیین ضریب بازیابی شار (FRR) به عنوان پارامتر مقایسه خصوصیات ضدگرفتگی غشاها اندازه‌گیری می‌شود [۲۹]. علاوه بر این، به منظور تجزیه و تحلیل غشاها، جزئیات مقاومت در برابر گرفتگی غشاها، پارامترهایی نظیر نسبت گرفتگی کل (Rt)، نسبت گرفتگی برگشت‌پذیر (Rr) و نسبت گرفتگی برگشت‌ناپذیر (Rir) ارزیابی و میزان آنها با استفاده از روابط مندرج در جدول ۵ محاسبه می‌گردد. گرفتگی برگشت‌ناپذیر (Rir) به دلیل اتصال عوامل گرفتگی در سطح غشا و گرفتگی برگشت‌پذیر (Rr) به دلیل قطبش غلظتی اتفاق می‌افتد [۱۲ و ۳۶]. در جدول ۶ نتایج ارزیابی عملکرد غشاها مشاهده می‌شود.

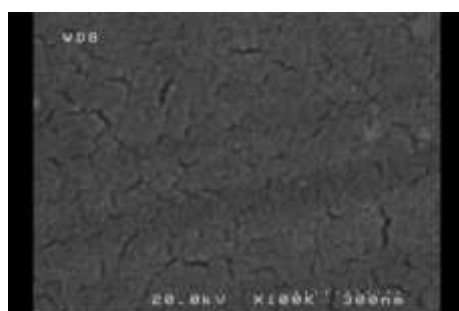
جدول ۵ روابط استفاده شده در محاسبه ارزیابی عملکرد غشاها

روابط	پارامتر ارزیابی
$\cos(\theta_{app}) = rw \cos(\theta_Y)$	زاویه تماس [۳۷]
$J_{w,1} = \frac{M}{A \times \Delta t}$	شار [۳۶]
$\text{Porosity (\%)} = \frac{W_w - W_d}{\rho_w \times A \times l} \times 10$	تخلخل [۱۴]
$\text{Water uptake (\%)} = \frac{W_w - W_d}{W_d} \times 100$	جذب آب [۳۰]
$r_m = \sqrt{\frac{8(2.9 - 1.75\varepsilon)\eta l Q}{\varepsilon \Delta P}}$	میانگین شعاع حفره [۱۴]
$R(\%) = (1 - \frac{C_p}{C_f}) \times 100$	پس‌زنی نمک، حذف رنگ، فلزات سنگین، پروتئین حیوانی [۱۴]
$F_{RR}(\%) = \frac{J_{w,2}}{J_{w,1}} \times 100$	ضریب بازیابی شار [۱۴]
$R_r(\%) = \frac{J_{w,1} - J_p}{J_{w,1}} \times 100$	مقاومت در برابر گرفتگی کل [۱۴]

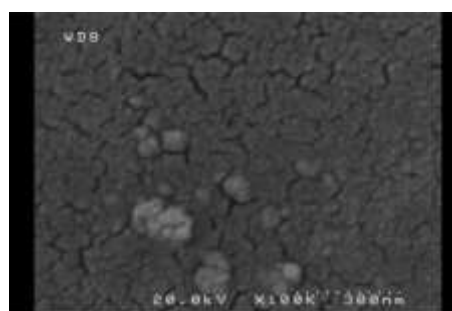
جدول ۶ نتایج ارزیابی عملکرد غشاهای

	زاویه تماس (°)	شار (Kg/m ² h)	% تخلخل	% جذب آب	میانگین شعاع حفره (نانومتر)	% پس‌زنی نمک NaCl	% پس‌زنی نمک MgSO ₄	% حذف فلز سنگین Cd	% حذف فلز سنگین Cr	% حذف رنگ اسید بلو ۲۶	% حذف رنگ پیسمارک قهوه‌ای G(Y)	% پس‌زنی پروتئین حیوانی (BSA)	% ضریب بازیابی شار (FRR)	% مقاومت در برابر گرفتگی کل
M0	۸۶/۸	۲/۳	۴۶/۶	۵۰/۲	۱/۳	۶/۰	۳۲/۳	۸۳/۸	۹۳/۳	۶۸/۰	۶۳/۶	۷۶/۱	۵۱/۷	۴۹/۶
M1	۸۰/۱	۱۳/۹	۶۱/۸	۶۰/۰	۳/۸	۲۵/۹	۳۹/۳	۸۹/۲	۹۷/۸	۶۹/۷	۷۷/۱	۹۶/۹	۸۳/۴	۲۰/۷
M2	۷۶/۶	۲۵/۶	۶۱/۴	۵۸/۸	۴/۳	۴۲/۷	۶۸/۹	۸۹/۴	۹۷/۷	۷۲/۰	۷۷/۵	۹۷/۰	۹۴/۵	۷/۴
M3	۷۰/۴	۳/۳	۷۸/۷	۶۳/۲	۱/۶	۲۹/۳	۴۳/۹	۸۹/۲	۹۷/۵	۷۴/۳	۷۹/۲	۹۲/۱	۷۴/۵	۲۷/۶
M4	۶۸/۷	۱۰/۵	۷۷/۲	۶۱/۵	۲/۲	۳۲/۳	۵۴/۷	۸۸/۹	۹۷/۷	۷۶/۲	۷۹/۷	۹۲/۹	۸۲/۵	۲۰/۵
M5	۶۱/۴	۷/۳	۸۰/۲	۶۶/۳	۲/۳	۳۹/۷	۴۲/۲	۸۸/۹	۹۷/۷	۸۰/۹	۸۲/۰	۹۳/۳	۹۲/۲	۱۳/۵
M6	۵۸/۴	۹/۱	۷۷/۱	۶۲/۵	۲/۰	۵۸/۲	۵۷/۶	۸۷/۸	۹۷/۵	۸۳/۹	۸۳/۵	۹۶/۸	۹۳/۱	۱۴/۴

در شکل ۸ تصاویر SEM سطح غشاهای نانوکامپوزیتی تهیه شده M0 و M6 دیده می‌شود. تجزیه و تحلیل این تصاویر به‌وضوح نشان داد که نانوذرات گرافن اکسید سولفونه در سطح غشا M6 در مقایسه با غشا M0 فاقد نانوذرات گرافن اکسید سولفونه بیشتر است. علاوه بر این دیده می‌شود، نانوذرات گرافن اکسید سولفونه به‌خوبی در ماتریکس پلیمری پراکنده شده‌اند و تجمع چشم‌گیری از گرافن اکسید سولفونه بر روی سطح غشا نشان ندادند که این امر به ساختار پایه کربنی نانوذرات گرافن اکسید سولفونه مرتبط است.



M0



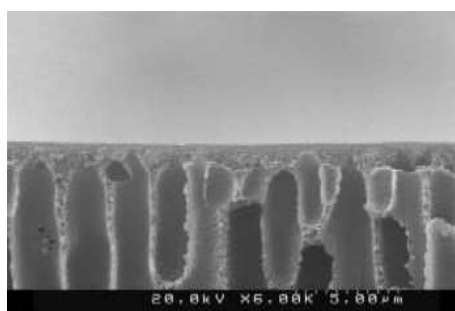
M6

شکل ۸ تصاویر SEM سطح برای غشا M0 و غشا M6 با بهترین عملکرد

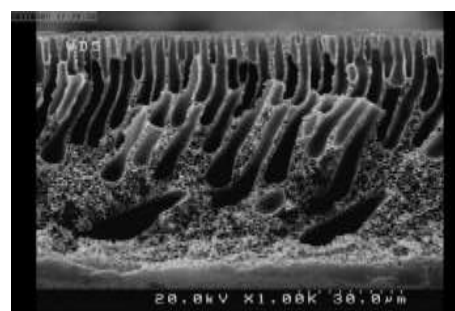
در شکل ۹ تصاویر SEM مقطع عرضی برخی از غشاهای نانوفیلتراسیون PES (M0)، M2 و M6 مشاهده می‌شود. در تصویر مقطع عرضی مربوط به غشا M0 تنها میزان کمی از حفرات و در مقابل در اشکال M2 و M6 با افزایش نانو ذرات گرافن اکسید سولفونه میزان بیشتری از حفرات در زیر لایه بالایی شکل می‌گیرند. از شکل مربوط به غشا M2 ساختاری مشخص و نامتقارن متشکل از یک لایه بالایی متراکم و سپس ساختارهای ماکرو حفره دیده شده که حضور نانوذرات گرافن اکسید سولفونه تاثیرات مستقیمی بر تعداد، اندازه حفرات و ضخامت لایه پوسته دارد. علاوه بر این، حجم منافذ تمام غشاهای

نانوکامپوزیتی به خصوص در مقادیر بیش از ۰/۵ درصد وزنی از نانو ذرات گرافن اکساید سولفونه در زیر لایه نسبت به غشا PES بزرگتر بوده و پس از آن کاهش می‌یابد. دلیل این رخداد می‌تواند تشکیل نانورقه‌های گرافن اکساید سولفونه تجمع یافته در مقادیر بالای گرافن اکساید سولفونه باشد که از ویژگی‌های مهم افزودن نانوفیلرهاست. در شکل‌های نمونه‌های M2 و M6 ماکرو حفرات حذف و به جای آنها ساختارهای انگشتی ایجاد گردیده است. در تصویر مربوط به M2 تعداد حفرات انگشتی افزایش پیدا کرده است. علاوه بر پارامترهای آبدوستی نانوذرات گرافن اکساید سولفونه و ویسکوزیته محلول ریخته‌گری که نقش مؤثر بر تعداد و اندازه حفرات غشا داشتند، پارامتر ضخامت لایه پوسته نیز مهم است که در مجموع می‌تواند همانند دو فاکتور قبلی بر مقدار شار تأثیر بگذارد. در شکل M5 با افزودن نانوذرات گرافن اکساید به محلول ریخته‌گری ساختار ماکرو حفرات دستخوش تغییرات می‌شوند. در طی فرآیند وارونگی فاز، طبیعت آبدوست نانوذرات گرافن اکساید به دلیل ایجاد گروه‌های عاملی به انتشار حلال DMF از پلیمر به سمت آب کمک کرده و در نتیجه حفرات بزرگ با سهولت بیشتری تشکیل، ماکرو حفرات حذف و به جای آن‌ها ساختارهای انگشتی ایجاد گردیده است [۳۸].

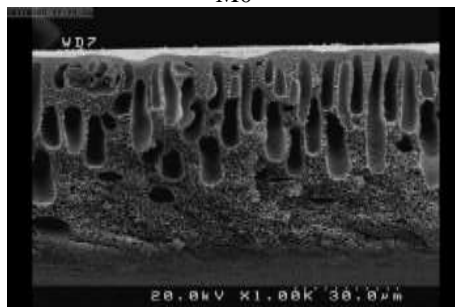
اندازه کانال‌ها و حفرات در غشاهای نانوکامپوزیتی حاوی نانو ذرات گرافن اکساید و گرافن اکساید سولفونه نسبت به غشا PES بزرگتر هستند. این یافته نشان می‌دهد که طبیعت آبدوستی گرافن اکساید و گرافن اکساید سولفونه باعث افزایش سرعت تبادل جرم بین حلال و ضدحلال در مرحله انعقاد شده و منجر به ایجاد کانال‌های بزرگ‌تر می‌شود. به‌طور کلی، تمام غشاهای PES با نانوذرات گرافن اکساید و گرافن اکساید سولفونه یا بدون آن‌ها، یک ساختار زیر-لایه نامتقارن متخلخل با یک ساختار لایه-بالا و ساختار انگشتی را نشان می‌دهند.



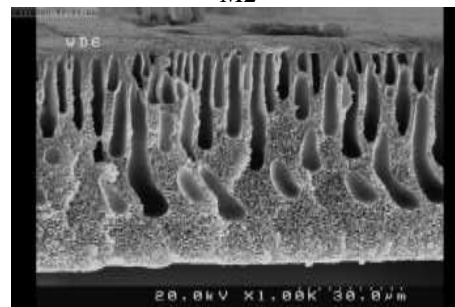
M0



M2



M5



M6

شکل ۹ تصاویر SEM مقطع عرضی تعدادی از غشاها

با توجه به ویژگی های منحصر به فرد نانوذرات گرافن اکسید، در جدول ۷ به برخی پژوهش های انجام گرفته اشاره شده است.

جدول ۷ مقایسه برخی پژوهش های مرتبط

پژوهش	نتیجه پژوهش
ساخت غشا نانوکامپوزیتی پلی اترسولفون حاوی نانوذرات GO [۱۴]	مشاهده شار بیشتر و مقاومت در برابر گرفتگی بیشتر
تهیه غشا فوق نازک پلی اترسولفون با پوشش نانوذرات GO به منظور حذف آرسنیک [۱۵]	افزایش ضخامت GO پوشش داده شده همراه با کاهش شار آب خالص و افزایش قابل توجه پس زنی یون های آرسنات
تهیه غشا نانوکامپوزیتی پلی اترسولفون حاوی مقادیر مختلف نانوذرات GO [۳۹]	مشاهده شار بالاتر و خواص پس زنی خوب در غشاهای ساخته شده
اصلاح سطح غشا پلی اترسولفون در دو مرحله شامل عاملدار کردن سطح PES به روش تابش اشعه ماورا بنفش و سپس پوشش سطح غشا با نانوذرات GO [۴۰]	افزایش ویژگی ضد گرفتگی
تهیه غشا نانوکامپوزیتی پلی سولفون حاوی نانوذرات GO [۴۱]	مشاهده خواص مکانیکی مناسب غشا، افزایش شار، آب دوستی و پس زنی ۷۲٪ سدیم سولفات
ساخت غشا نانوکامپوزیتی پلی اترسولفون حاوی نانوذرات GO و GO سولفونه [این پژوهش]	افزایش چشمگیر شار آب، تخلخل، آب دوستی غشاها، بهبودی میزان بازداری رنگ و پروتئین BSA، بیشترین بازیافت شار بعد از گرفتگی (۹۴/۵٪) و پایین ترین گرفتگی برگشت ناپذیر (۵/۵٪) در غشا حاوی ۰/۵٪ وزنی گرافن اکسید سولفونه

در نهایت می توان گفت با توجه به آنکه از دهه گذشته تا به حال به طور گسترده از نانوذرات آلی نظیر گرافن اکسید (GO) در غشاهای ماتریکس مختلط استفاده شده است، نانومواد پایه کربنی نظیر گرافن، گرافن اکسید (GO) و نانولوله های کربنی (CNTs) می توانند به خوبی باعث ارتقاء خواص آب دوستی غشاها شوند. از جمله مهمترین پرکننده های آلی با وزن مخصوص کم، صرفه جویی قابل توجه در هزینه و با طبیعتی تجدیدپذیر، گرافن است. در این مقاله نانوذرات گرافن اکسید (GO) تهیه و در ادامه نانوذرات گرافن اکسید (GO) تحت واکنش سولفوناسیون، سولفونه و سنتر و کاملاً مورد شناسایی قرار گرفت. با توجه به مطالعات معمول، واکنش سولفوناسیون گرافن اکسید (GO) با تغییراتی همچون استفاده از $\text{H}_2\text{SO}_4 + 65\% \text{SO}_3$ به جای سولفوریک اسید دودکننده با میزان $30\% \text{SO}_3$ نسبت به پژوهش های قبلی انجام شد. نانوذرات سولفونه شده به دست آمده، در تهیه غشا نانوفیلتراسیون به کار گرفته شد و نتایج بسیار خوب حاصل، اثر بخشی قابل ملاحظه این نانوذره را نشان داد. در غشاهای نانوکامپوزیتی ساخته شده به علت وجود نانوذرات گرافن اکسید سولفونه، افزایش شار آب خالص و همچنین بهبودی در آب دوستی غشاها ایجاد شد. بازداری دو رنگ اسید بلو ۲۶، بیسمارک قهوه ای و همچنین پروتئین BSA مطالعه و نتایج نشان داد که میزان بازداری بهبود یافته، با عواملی نظیر میانگین شعاع حفرات، ابعاد مولکول ها و آب دوستی سطوح غشاها ارتباط محسوس دارد. نتایج ضد گرفتگی نشان داد که نمونه M2 دارای بیشترین بازیافت شار بعد از گرفتگی با مقدار ۹۴٫۵٪ می باشد. در بررسی عملکرد غشا در بازداری رنگ اسید بلو ۲۶ و بیسمارک قهوه ای مشخص شد عملکرد غشاهای PES حاوی نانوذرات گرافن اکسید و گرافن اکسید سولفونه نسبت به PES بهتر است. آزمون گرفتگی در مورد غشاهای حاوی گرافن

اکسید سولفونه نتایج بهتری را نشان داد که علت این امر تفاوت در میزان آب‌دوستی نانوذرات گرافن اکسیدی و گرافن اکسایدی سولفونه به کار رفته بود. نتایج حاصل از به‌کارگیری نانوذرات گرافن اکسید (GO) و گرافن اکسید سولفونه (s-GO) نشان داده است که نانوذرات گرافن اکسید (GO) و به‌خصوص گرافن اکسید سولفونه (s-GO) یک ماده افزودنی عالی به‌عنوان ماده ضدگرفتگی است که برای کاربردهای جدید نویدبخش خواهد بود.

۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان از دانشکده شیمی دانشگاه تهران به دلیل حمایت‌های مالی جهت انجام این پروژه تقدیر و تشکر می‌کنند.

۶- فهرست منابع و مآخذ

- [1] Jhaveri, J. H., & Murthy, Z. V. P. (2016). A comprehensive review on anti-fouling nanocomposite membranes for pressure driven membrane separation processes. *Desalination*, 379, 137-154.
- [2] Ren, S., Rong, P., & Yu, Q. (2018). Preparations, properties and applications of graphene in functional devices: A concise review. *Ceramics International*, 44(11), 11940-11955.
- [3] Eigler, S., & Hirsch, A. (2014). Chemistry with graphene and graphene oxide-challenges for synthetic chemists. *Angewandte Chemie International Edition*, 53(30), 7720-7738.
- [4] Wang, X., Zhi, L., & Tsao, N. (2008). Ž. Tomovi ć, J. Li, K. Müllen. *Angew. Chem., Int. Ed*, 47(16), 2990.
- [5] Ebrahimi Askari, M. & Elhami, Sh. (1400). Synthesis and characterization of modified graphene oxide and its use for the removal of mercury (II) from aqueous samples. *J. Appl. Chem.* 16 (58), 245-256, in Persian.
- [6] Zarnegaryan, A. & Elhamifar, D. (1400). Co (II) complex immobilized on functionalized graphene oxide: An efficient catalyst for epoxidation of alkenes. *J. Appl. Chem.* 16 (59), 85-98, in Persian.
- [7] Zeng, Y., Li, T., Yao, Y., Li, T., Hu, L., & Marconnet, A. (2019). Thermally conductive reduced graphene oxide thin films for extreme temperature sensors. *Advanced Functional Materials*, 29(27), 1901388.
- [8] Tripathi, M., Valentini, L., Rong, Y., Bittolo Bon, S., Pantano, M. F., Speranza, G., ... & Pugno, N. M. (2020). Free-standing graphene oxide and carbon nanotube hybrid papers with enhanced electrical and mechanical performance and their synergy in polymer laminates. *International Journal of Molecular Sciences*, 21(22), 8585.
- [9] Ibrahim, Y., Banat, F., Yousef, A. F., Bahamon, D., Vega, L. F., & Hasan, S. W. (2020). Surface modification of anti-fouling novel cellulose/graphene oxide (GO) nanosheets (NS) microfiltration membranes for seawater desalination applications. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 95(7), 1915-1925.

- [10] Zhao, C., Xu, X., Chen, J., & Yang, F. (2014). Optimization of preparation conditions of poly (vinylidene fluoride)/graphene oxide microfiltration membranes by the Taguchi experimental design. *Desalination*, 334(1), 17-22.
- [11] Fathizadeh, M., Xu, W. L., Zhou, F., Yoon, Y., & Yu, M. (2017). Graphene oxide: a novel 2-dimensional material in membrane separation for water purification. *Advanced Materials Interfaces*, 4(5), 1600918.
- [12] Sun, Z., & Hu, Y. H. (2020). Ultrafast, low-cost, and mass production of high-quality graphene. *Angewandte Chemie International Edition*, 59(24), 9232-9234.
- [13] Wang, X., Feng, M., Liu, Y., Deng, H., & Lu, J. (2019). Fabrication of graphene oxide blended polyethersulfone membranes via phase inversion assisted by electric field for improved separation and antifouling performance. *Journal of membrane science*, 577, 41-50.
- [14] Chae, J., Lim, T., Cheng, H., & Jung, W. (2021). Modification of the surface morphology and properties of graphene oxide and multi-walled carbon nanotube-based polyvinylidene fluoride membranes according to changes in non-solvent temperature. *Nanomaterials*, 11(9), 2269.
- [15] Rezaee, R., Nasser, S., Mahvi, A. H., Jafari, A., Safari, M., Shahmoradi, B., ... & Maroosi, M. (2016). Fabrication of ultrathin graphene oxide-coated membrane with hydrophilic properties for arsenate removal from water. *Journal of Advances in Environmental Health Research*, 4(3), 169-175.
- [16] Wang, Z., Yu, H., Xia, J., Zhang, F., Li, F., Xia, Y., & Li, Y. (2012). Novel GO-blended PVDF ultrafiltration membranes. *Desalination*, 299, 50-54.
- [17] Kang, Y., Obaid, M., Jang, J., & Kim, I. S. (2019). Sulfonated graphene oxide incorporated thin film nanocomposite nanofiltration membrane to enhance permeation and antifouling properties. *Desalination*, 470, 114125.
- [18] Yin, J., Zhu, G., & Deng, B. (2016). Graphene oxide (GO) enhanced polyamide (PA) thin-film nanocomposite (TFN) membrane for water purification. *Desalination*, 379, 93-101.
- [19] Surwade, S. P., Smirnov, S. N., Vlassiuk, I. V., Unocic, R. R., Veith, G. M., Dai, S., & Mahurin, S. M. (2015). Water desalination using nanoporous single-layer graphene. *Nature nanotechnology*, 10(5), 459-464.
- [20] Noel Jacob, K., Senthil Kumar, S., Thanigaivelan, A., Tarun, M., & Mohan, D. (2014). Sulfonated polyethersulfone-based membranes for metal ion removal via a hybrid process. *Journal of Materials Science*, 49, 114-122.
- [21] Unveren, E. E., Erdogan, T., Celebi, S. S., & Inan, T. Y. (2010). Role of post-sulfonation of poly (ether ether sulfone) in proton conductivity and chemical stability of its proton exchange membranes for fuel cell. *International journal of hydrogen energy*, 35(8), 3736-3744.
- [22] Pedicini, R., Carbone, A., Sacca, A., Gatto, I., Di Marco, G., & Passalacqua, E. (2008). Sulphonated polysulphone membranes for medium temperature in polymer electrolyte fuel cells (PEFC). *Polymer Testing*, 27(2), 248-259.

- [23] Simari, C., Lufrano, E., Godbert, N., Gournis, D., Coppola, L., & Nicotera, I. (2020). Titanium dioxide grafted on graphene oxide: Hybrid nanofiller for effective and low-cost proton exchange membranes. *Nanomaterials*, 10(8), 1572.
- [24] Song, N., Gao, X., Ma, Z., Wang, X., Wei, Y., & Gao, C. (2018). A review of graphene-based separation membrane: Materials, characteristics, preparation and applications. *Desalination*, 437, 59-72.
- [25] Lau, W. J., Ismail, A. F., Goh, P. S., Hilal, N., & Ooi, B. S. (2015). Characterization methods of thin film composite nanofiltration membranes. *Separation & Purification Reviews*, 44(2), 135-156.
- [26] Yoo, B. M., Shin, J. E., Lee, H. D., & Park, H. B. (2017). Graphene and graphene oxide membranes for gas separation applications. *Current opinion in chemical engineering*, 16, 39-47.
- [27] Chen, P., Cui, L., & Zhang, K. (2015). Surface-enhanced Raman spectroscopy monitoring the development of dual-species biofouling on membrane surfaces. *Journal of membrane science*, 473, 36-44.
- [28] Kang, Y., Obaid, M., Jang, J., Ham, M. H., & Kim, I. S. (2018). Novel sulfonated graphene oxide incorporated polysulfone nanocomposite membranes for enhanced-performance in ultrafiltration process. *Chemosphere*, 207, 581-589.
- [29] Kim, T. H., Jee, K. Y., & Lee, Y. T. (2015). The improvement of water flux and mechanical strength of PVDF hollow fiber membranes by stretching and annealing conditions. *Macromolecular Research*, 23, 592-600.
- [30] Ren, X., Shen, C., Gao, S., Yuan, Y., & Chen, J. (2018). Proton Exchange Membrane with Enlarged Operating Temperature by Incorporating Phosphonic Acid Functionalized and Crosslinked Siloxane in Sulfonated Poly (ether ether ketone) (SPEEK) Matrix. *Macromolecular Research*, 26, 173-181.
- [31] Guo, J., & Kim, J. (2017). Modifications of polyethersulfone membrane by doping sulfated-TiO₂ nanoparticles for improving anti-fouling property in wastewater treatment. *RSC advances*, 7(54), 33822-33828.
- [32] Yin, J., Zhu, G., & Deng, B. (2016). Graphene oxide (GO) enhanced polyamide (PA) thin-film nanocomposite (TFN) membrane for water purification. *Desalination*, 379, 93-101.
- [33] Thomsen, C., & Reich, S. (2000). Double resonant Raman scattering in graphite. *Physical review letters*, 85(24), 5214.
- [34] Ren, L., Huang, S., Zhang, C., Wang, R., Tjiu, W. W., & Liu, T. (2012). Functionalization of graphene and grafting of temperature-responsive surfaces from graphene by ATRP "on water". *Journal of Nanoparticle Research*, 14, 1-9.
- [35] Stankovich, S., Dikin, D. A., Piner, R. D., Kohlhaas, K. A., Kleinhammes, A., Jia, Y., ... & Ruoff, R. S. (2007). Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *carbon*, 45(7), 1558-1565.

- [36] Mahdavi, H., & Shahalizade, T. (2015). Preparation, characterization and performance study of cellulose acetate membranes modified by aliphatic hyperbranched polyester. *Journal of membrane science*, 473, 256-266.
- [37] Hongru, A., Xiangqin, L., Shuyan, S., Ying, Z., & Tianqing, L. (2017). Measurement of Wenzel roughness factor by laser scanning confocal microscopy. *RSC advances*, 7(12), 7052-7059.
- [38] Deng, B., Yu, M., Yang, X., Zhang, B., Li, L., Xie, L., ... & Lu, X. (2010). Antifouling microfiltration membranes prepared from acrylic acid or methacrylic acid grafted poly (vinylidene fluoride) powder synthesized via pre-irradiation induced graft polymerization. *Journal of Membrane Science*, 350(1-2), 252-258.
- [39] Mahalingam, D. K., Kim, D., & Nunes, S. P. (2017). Polyethersulfone/Graphene Oxide Ultrafiltration Membranes from Solutions in Ionic Liquid. *MRS Advances*, 2(46), 2505-2511.
- [40] Igbigin, E., Fennell, Y., Malaisamy, R., Jones, K. L., & Morris, V. (2016). Graphene oxide functionalized polyethersulfone membrane to reduce organic fouling. *Journal of Membrane Science*, 514, 518-526.
- [41] Ganesh, B. M., Isloor, A. M., & Ismail, A. F. (2013). Enhanced hydrophilicity and salt rejection study of graphene oxide-polysulfone mixed matrix membrane. *Desalination*, 313, 199-207.

