

## الخواص الحفزية لأوكسيد الغرافين في أكسدة الميتانول بالهواء إلى الفورم الدهيد

سارة الطويل<sup>(1)</sup> ومظهر عبد الواحد<sup>(2)</sup> و فرانسوا فره بـت<sup>(2)</sup>

### الملخص:

درست الفعالية الحفزية لأوكسيد الغرافين GO وأوكسيد الغرافين المُرجع حراريًا GO تجاه الأكسدة الإنقائية للميتانول إلى الفورم الدهيد بواسطة الهواء، حيث وُصفت هذه الحفازات باستعمال مطيافية تحت الأحمر FTIR ومجهر القوة الذرية AFM والمجهر الماسح الإلكتروني SEM ومطيافية الأشعة السينية المنشطة للطاقة EDX، وُجُدَّ أن GO المحضر بطريقة هامر يتعرّض عند معالجته بدرجات الحرارة المرتفعة في جو فقير بالأكسجين إلى إرجاع جزئي، واتضح ذلك من خلال هبوط نسبة ذرات الأكسجين السطحية إلى نصف كميّتها الأولى، وتقشير كامل للشرايح الغرافينية عن بعضها مشكلاً بذلك GO، وتبيّن عدم وجود فعالية حفزية ملموسة لأوكسيد الغرافين المحفف بدرجة حرارة الغرفة في الطور السائل أو الغازي لأكسدة الميتانول، في حين ظهرت فعالية حفزية معتبرة لمنتج المعالجة الحرارية المذكورة GO تمتّلت بدرجة تحويل الميتانول بنسبة 3.1% mol وانتقائية نحو منتج الفورم الدهيد بلغت 100% mol في مفاعل تدفق أنبوبي صغير عند سرعة كتlowية فراغية مقدارها 0.022 g<sub>MeOH</sub>/g<sub>rGO</sub>/min، ودرجة حرارة 350 °C، وثبتت هذه الفعالية دون انخفاض لمدة 33 ساعة أكسدة متواصلة، كما ثبت أن المعالجة الحرارية عند 430 °C تعتبر كافية لتشكيل المراكز الفعالة الضرورية للقيام بدور الأكسدة الإنقائية وتتميّز بثباتيتها حتى درجة حرارة 600 °C، حيث يبدأ الكربون بعدها بالتأكسد، ويتلاشى كاملاً عند الدرجة 700 °C.

<sup>1</sup> طالبة دراسات عليا (ماجستير) قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة دمشق - سورية

<sup>2</sup> أستاذ - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة دمشق - سورية

**الكلمات المفتاحية:** أوكسيد الغرافين، أوكسيد الغرافين المرجع، أكسدة الميتانول، الفورم الدهيد، ثباتية أوكسيد الغرافين الحرارية، الحفز الكيميائي.

## Catalytic properties of graphene oxide in the oxidation of methanol with air to formaldehyde

S. Altawee<sup>1</sup>, M. Abdulwahed<sup>2</sup>, F. karabet<sup>2</sup>,

### Abstract:

The catalytic activity of graphene oxide (GO) and thermally reduced graphene oxide (rGO) towards selective oxidation of methanol to formaldehyde by air was studied. These catalysts were characterized using (FTIR) spectroscopy and atomic force microscopy (AFM), and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX). It was found that GO prepared by Hammer method, when treated with high temperatures in an oxygen-poor atmosphere, is subjected to partial reduction, which was demonstrated by dropping the percentage of surface oxygen atoms to half their initial quantity and completely exfoliation of the graphene sheets from each other to form rGO. No appreciable catalytic activity was found for GO in the liquid or gas phase of methanol oxidation, while a good catalytic activity appeared for the thermally reduced graphene oxide rGO represented by the degree of methanol conversion of 3.1 mol% and selectivity towards the formaldehyde product amounting to 100 mol% in a micro plug flow reactor with a weight space velocity of 0.022 gMeOH/gGO/min and a temperature of 350 °C, without declining activity for 33 hours of continuous oxidation. It has also been proven that heat treatment at 430 °C is sufficient to form the necessary active centers for selective oxidation, which remain stable up to 600 °C. The carbon then begins to oxidize, and vanishes completely at 700 °C.

**Key words:** graphene oxide, reduced graphene oxide, methanol oxidation, formaldehyde, thermal stability of graphene oxide, chemical catalysis

### المقدمة:

يعد أوكسيد الغرافين GO من أهم المركبات الكربونية في العصر الحديث لما يملكه من خواص فيزيائية وكميائية وميكانيكية مذهلة، من أهمها السطح النوعي، وسعة الامتراء الكبيرة ووجود

<sup>1</sup>Master student, Chemistry Department – Faculty of sciences – Damascus University, Syria

<sup>2</sup> Professor, Chemistry Department – Faculty of sciences – Damascus University, Syria

زمر وظيفية أكسجينية متنوعة، وهذه الصفات وغيرها جعلت منه مادة مهمة جذب الباحثين لدراسة تأثيره في مختلف التطبيقات الصناعية، منها الحفز الكيميائي والكهربائي والاصطدام العضوي والعديد من التفاعلات الأخرى، يستعمل أوكسيد الغرافين في الحفز الكيميائي بوصفه حفاز خالي من المعدن أو كمادة حاملة للمعدن ويمكن أن يضاف لها العديد من المعززات لرفع كفائتها [1].

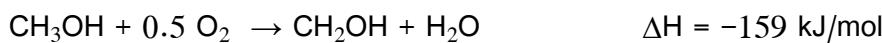
استعمل التحول الحفزي للكحولات كمعيار لدراسة فعالية الحفازات المختلفة وتعيين خواص حمض-أساس للحفاز ولا يزال يستعمل حتى وقتنا الحالي [2].

يعد الميتانول من الكحولات الأولية المهمة في الصناعة حيث يدخل في العديد من التفاعلات الكيميائية، ويعد تفاعل أكسدة الميتانول من التفاعلات الرئيسية لما ينتج عنه من مواد كيميائية وسيطة مهمة صناعياً مثل الفورم الدهيد الذي يدخل في العديد من تفاعلات الاصطدام العضوي الهامة، حيث يستعمل ككافش لتطويل السلسل الهيدروكربونية، وفي تصنيع ريزينات الفورم الدهيد، وصناعة المبيدات الحشرية ومستحضرات التجميل وكمادة حافظة [3 و 4]. صناعياً، استخدمت الفضة كحفاز نوعي لأكسدة الميتانول إلى الفورم الدهيد في الطور الغازي في العام 1910، حيث يحدث التفاعل عند الدرجة  $600^{\circ}\text{C}$  بمزدوج يصل إلى 86% وفق المعادلة التالية [5] [22].



لكن لوحظ انخفاض مزدوج الفورم الدهيد مع الزمن نظراً لتآبد ذرات الفضة في الحفاز مع بعضها البعض بسبب ارتفاع درجة حرارة التفاعل [5] [6].

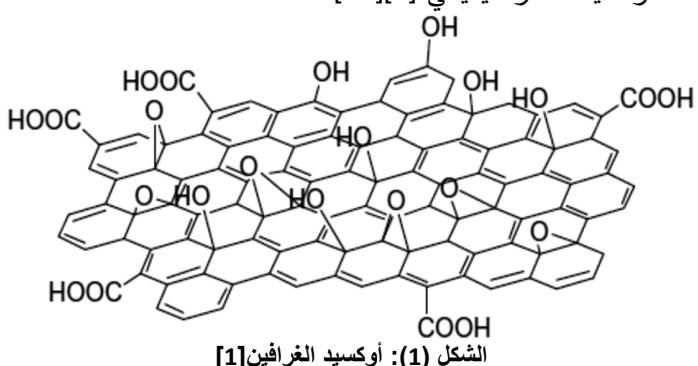
اقتصر آدلن ورفاقه [7] في العام 1931 منظومة حديد- موليبيدينوم لأكسدة الميتانول حفزياً بالطور الغازي ، ولاقي الحفاز رواجاً كبيراً حيث اعتمد في الصناعة عام 1952، يتميز حفاز الحديد-موليبيدينوم عن مصاہيہ حفاز الفضة بإمكانية استعماله عند درجات حرارة أقل، ومقاومته لعوامل التسوس المختلفة، وثباتية المزدوج مع الزمن، ويصل المزدوج إلى أكثر من 90% [5].



شاع مؤخراً استعمال المواد الكربونية الهجينية في العديد من التفاعلات الكيميائية، سواء منها التحولات الحفزية أو الاصطناعات العضوية، ويطلق على هذه المواد اسم الحفازات الكربونية، وبعد الغرافين وأوكسيد الغرافين أحد أهم هذه المواد التي استحوذت على اهتمام العلماء فقد استعمل أوكسيد الغرافين بسبب سطحه المرصع بوظائف مؤكسدة لا تعد ولا تحصى، انظر الشكل (1)، وموصوليته الفائقة ومساحة السطح العالية إما كحفازات خالية من المعادن أو كمادة حاملة لها تقييد في تقييد حركة القسيمات النشطة الممتدة على سطح الحفاز وتسهيل التحولات الكيميائية المقصودة [9][10].

يمكن لأوكسيد الغرافين أن يدخل في التفاعلات العضوية الحفزية مثل تنشيط الرابطة C-H الموجودة في البنزن لتسهيل حدوث تفاعلات الإلقتان لتشكيل بنية ثنائية الحلقة بوجود أوكسيد الغرافين كحفاز مع خماسي بيتوكسيد البوتاسيوم (KOtBu) [11]، وتفاعل الكلة الحلقات العطرية مع الستايرين لتشكيل البولي ألكيل بمبردود وإنتقائية عاليتين، يمثل هذا التفاعل أول تطبيق لأوكسيد الغرافين لتعزيز تكوين الرابطة C-C يعود ذلك للخواص الفريدة لسطح أوكسيد الغرافين ووجود الزمر الوظيفية المؤكسدة [12].

إن وجود الزمر الوظيفية المتنوعة والعديدة على الشرائح البنوية العطرية لأوكسيد الغرافين يمكن أن ينشط تفاعلات الأكسدة حتى بوجود كمية قليلة من أكسجين الهواء، ويمكن لأوكسيد الغرافين المرجع حرارياً (GO) بما تبقى من زمرة المؤكسدة على سطحه أن يدخل أيضاً في تفاعلات أكسدة وعمليات حفز كيميائي [1][13].



يملك أوكسيد الغرافين أنماطاً عديدة من الزمر المؤكسدة كما في الشكل (1) وهي: زمر الهيدروكسيل (OH-), الكربوكسيل (COOH-), الكربونيل (C=O-), الإيبوكسي (C-O-C) والكيتون (C=O), حيث يمكن لهذه الزمر أن تتشط ثلاثة أنماط من التفاعلات الحفزية:

- 1) تفاعلات الأكسدة التي تحدث بأوساط حمضية بسبب الخواص الحمضية لبعض هذه الزمر.
- 2) تفاعلات الإستبدال النوكليوفيلي نظراً لطبيعة هذه الزمر النوكليوفيليية.
- 3) كركيزة لتفاعلات أكسدة الحلقات العطرية كون شرائح أوكسيد الغرافين عطرية وتملك تهجين  $SP^2$  وبنية سطح واسعة ومناسبة [13].

إن وجود المجموعات الوظيفية المحتوية على الأكسجين يجعل GO أيضاً شيد الألفة للماء نتيجة لذلك يمكن تشتت GO في العديد من المذيبات مثل الماء.

يمكن تقييم فعالية عملية الأكسدة عند تحويل الغرافيت النقي إلى GO من خلال نسبة الكربون/الأكسجين في الغرافين الذي تم الحصول عليه [14].

يحدث الإرجال الحراري من (GO) إلى (GO<sub>2</sub>) عند تجفيف أوكسيد الغرافين وعند معالجته بدرجات حرارة مرتفعة ويسمي الناتج أوكسيد الغرافين المرجع نظراً لتناقص الزمر الوظيفية الأكسجينية الموجود على سطح أوكسيد الغرافين، [13][15].

يحتوي (GO<sub>2</sub>) على عدد أقل من المجموعات الوظيفية المؤكسدة التي لا يمكن إزالتها بالكامل حتى بعد الإرجال المعمق [16], إذ يبقى أوكسيد الغرافين المرجع محتوياً على مجموعات وظيفية أكسجينية على كل من السطوح القاعدية والحواف [17], وهذا ما يؤهله لتحفيز التفاعلات الكيميائية.

وكانت قد بينت إحدى الدراسات [18] حدوث تحور في بنية أوكسيد الغرافين أثناء استعماله كحفاز لأكسدة كحول البنزيل إلى البنز ألدهيد عند درجة حرارة 100°C، فقد لوحظ تناقص في كمية الزمر الأكسجينية الموجودة على سطح أوكسيد الغرافين، مما دفعهم لإعتباره كاشفاً وليس حفازاً لتفاعل الأكسدة هذا نظراً لمخالفته تعريف IUPAC الذي ينص على أنه "يطلق اسم حفاز على المادة التي تساعده في خفض طاقة تنشيط التفاعل وزيادة سرعته دون أن

يحدث تغييراً في بنيتها" [19] ، وأثبتت دراسة أخرى أن أوكسيد الغرافين يمكن أن يملك فعالية حفزية لأكسدة الإيتانول وغيره من الكحولات بالطور السائل مع الماء الأكسجيني عند درجات حرارة أقل من 50 درجة مئوية دون أن يحدث أي تغير في بنية الغرافين الأساسية [20].

يهدف العمل الحالي إلى استكشاف إمكانية استعمال أوكسيد الغرافين المجفف بدرجة حرارة الغرفة بطورة الحاوي على العديد من الزمر الأكسجينية المتنوعة، وأوكسيد الغرافين المرجع عند درجات حرارة أعلى، في نقاط أكسدة الميتانول إنقاذاً بالهواء في الطور السائل والطور الغازي.

#### مواد وأدوات البحث:

غرافيت نقى (Bhiwadi- India- 99.99%) ، حمض كبريت (Panreac-Germany- 95%) ، نترات الصوديوم (Himedia- India- 95%) ، (Avonchem- 99.0%) ، (Avonchem- 99.5%) ، برمونفات البوتاسيوم (99.0%) ، ماء أكسجيني (Merc-Germany-35%) ، حمض كلورالماء (Avonchem-35%) ، ميتانول (Panreac-Germany-99.99%) ، ماءات الصوديوم (Avonchem- 99.0%) ، ماء مقطر ، أسيتون تجاري - إيتانول تجاري ، حمض كرومتوروبيك (Qualikems-98.5%) .

#### أدوات البحث:

مجفف (Memmert- une 300 drying oven) ، مضخة هواء (Sebo aquarium air pump SB-348 A) ، فرن أنبوبي محلي الصنع، دارة تحكم بالحرارة (REX-C700FK07-M\*AN-China) ، جهاز مطياف ضوئي (spectrophotometer 721) ، مجهر القوة الذرية AFM (nanosurf model: eseyscan 2) ، المجهر الإلكتروني الماسح SEM و مطيافية الأشعة السينية المشتتة للطاقة EDX (ZEISS, Model; Sigma 300-HV ) ، مطياف تحت الأحمر (Jasco,4200) ، مرمرة (Nabertherm-0-3000° C -Germany) .

### القسم العملي:

#### أولاً- تحضير أوكسيد الغرافين GO<sup>1</sup> وأوكسيد الغرافين المرجع rGO<sup>2</sup>:

حضر أوكسيد الغرافين بإستعمال طريقة HUMMER بأخذ 1 غ من الغرافيت النقي و 50 مل من حمض الكبريت المركز ووضعهما في حمام ثلجي تحت التحريك، ثم يضاف 1 غ من نترات الصوديوم بالتدريج، ويضاف 3 غ من برمونغامت البوتاسيوم مع المحافظة على حرارة الحمام المائي دون 15 درجة مئوية، وعندما يصبح لون المزيج أسود- زيتى ينقل المزيج إلى حمام مائي حرارته 35 درجة مئوية ويترك مدة 10 ساعات، فيكون قد تشكل أوكسيد الغرافيت. نقوم بتحويل أوكسيد الغرافيت إلى أوكسيد الغرافين بإضافة 100 مل ماء المقطر و 10 مل ماء أكسجيني (35%) في حمام ثلجي منعاً لحدوث فوران للعينة عند إضافة الماء، ثم يوضع المزيج ساعتين في جهاز الأمواج فوق الصوتية للمساعدة في تفشير الصفائح الغرافيتية، ثم يغسل مرة بحمض كلور الماء (0.3M) وعدة مرات بالماء المقطر للتخلص من الحموضة باستعمال قمع بوشنر.

بعد تجفيف أوكسيد الغرافين في درجة حرارة الغرفة يُخضع إلى عمليات معالجة حرارية في المفاعل الأنبوبي المصنوع من الكوارتز برفع درجة الحرارة تدريجياً بمعدل 2 درجة/دقيقة حتى الوصول إلى درجة الحرارة المطلوبة(المطلوب تكليس الحفاز عندها سواء 270°C أو 430°C) ثم تركه ساعتين عند هذه الدرجة، يدعى المركب الناتج عن المعالجة الحرارية أوكسيد الغرافين المرجع rGO.

#### ثانياً- تجارب اختبار الحفازات

##### ثانياً-أ- أكسدة الميتانول بالطور السائل:

أخذ 0.01 غ من أوكسيد الغرافين المغسول والمجفف عند درجة حرارة الغرفة وبعثر في 10 مل ميتانول نقي، ووضع بدورق ثلاثي العنق محكم الإغلاق موصول إلى مبرد ومضخة هواء

<sup>1</sup>) GO: graphene oxide , <sup>2</sup>) rGO: reduced graphene oxide

وميزان حرارة ، تكون نسبة الهواء 100% طبقت عدة درجات حرارة (35°C-50°C)، وترك التفاعل مدة 3 ساعات وحرك المزيج بمحرك مغناطيسي عند سرعة معينة، وبعد انتهاء التفاعل رُشح المزيج بإستعمال قمع بوشرن لفصل أوكسيد الغرافين والحصول على المادة المتفاعلة والنواتج بشكل نقى للتحليل.

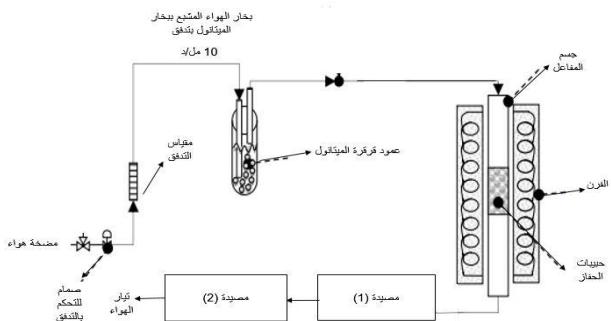
تم تعين الفورم الدهيد طيفياً باستعمال كاشف حمض الكرومومتربوبيك وهو كاشف نوعي للفورم الدهيد ولا يتدخل مع باقي المواد ضمن مزيج التفاعل، ومعاييرة عينة من المزيج باستعمال ماءات الصوديوم (0.1N) للكشف عن حمض الفورميك في حال تشكله.

### ثانياً-ب-أكسدة الميتانول بالطور الغازي:

تمت دراسة فعالية أوكسيد الغرافين وأوكسيد الغرافين المرجع حرارياً في أكسدة الميتانول بالطور الغازي بإستعمال وحدة الاختبار الموضحة في الشكل(3). تتألف الوحدة من مضخة هواء، وعمود تبخير يحوي الميتانول السائل، وفرن أنبوبى يتالف من وشيعتين تحيطان بجسم المفاعل الذى يوضع بداخل هذا الفرن وكل وشيعة مزودة بحساس متصل مع درة التحكم بالحرارة وهو محاط من الخارج بطبقة من الإسمنت والجصين المقاوم لدرجات الحرارة العالية، ودرة تسخين موصولة بحساس وضع بداخل الفرن للتحكم بدرجة حرارة الفرن، ومقاييس تدفق.

يقرر الهواء في العمود الذي يحوي الميتانول بمعدل 10 مل/د، ثم يدخل مزيج التفاعل الغازي المكون من الهواء المشبع ببخار الميتانول إلى الفرن الأنبوبي الذي يحوي المفاعل وهو عبارة عن أنبوب من الكوارتز طوله 30 سم وقطره 0.2 سم يحتوى على الترتيب من الأسفل إلى الأعلى صوف زجاجي- رمل خشن- رمل ناعم- صوف زجاجي- 0.01 غ من حبيبات الوسيط- صوف زجاجي- رمل ناعم- رمل خشن- صوف زجاجي.

تمتص نواتج التفاعل بمصيدة أولى تحوى ماء مقطر وضعت بحمام تبريد يحوى مزيج من الكحول الإيتيلي والأسيتون للوصول لدرجة حرارة 8°C - وضمان عدم حدوث ضياع بالنواتج الغازية، ثم يتبع تيار المزيج الغازي المتبقى تدفقه إلى مصيدة ثانية تحوى ماءات الصوديوم بتركيز (0.1N) لإمتصاص  $\text{CO}_2$  في حال تشكله.



الشكل(3) رسم تخطيطي يمثل الوحدة المستعملة لإجراء التفاعل بالطور الغازي

تم إجراء تجربة شاهدة بوضع الرمل والصوف الزجاجي وضبط درجة الحرارة عند  $350^{\circ}\text{C}$  ثم تحليل نواتج التفاعل كما ذكر سابقاً، وتم التأكيد من أنها لا تملك فعالية حفزية في حال استعمالها لتفاعل أكسدة الميتانول.

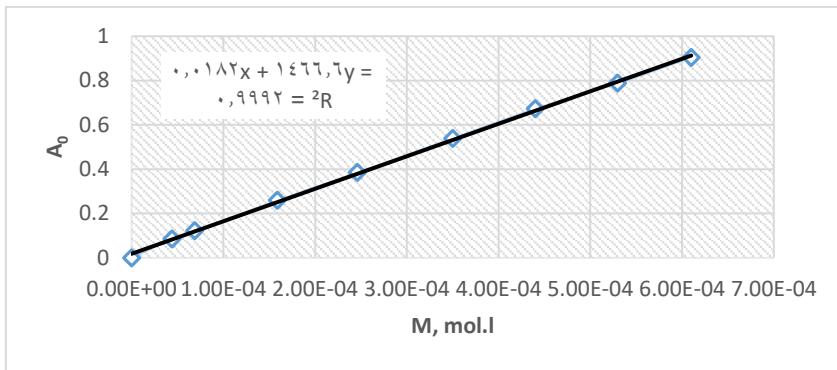
تبلغ السرعة الفراغية لتيار الميتانول الكتلوي (نسبة إلى كتلة الحفاز)

0.022 gMeOH/gGO/min، وتستمر كل تجربة مدة 3 ساعات، يتآكسد خلالها 0.0123 مول من بخار الميتانول (تعادل 0.5 مل ميتانول، أي ما يعادل تآكسد  $6.8 \times 10^{-6}$  مول/د) على 0.01 غ من الحفاز.

بعد جمع منتجات التفاعل لمدة 3 ساعات يوزن محتوى المصيدتين ويحلل محتواهما، حيث يتم تحليل محتوى المصيدة الأولى بالطريقة الطيفية اللونية باستعمال كاشف حمض الكرومومتروبيك وهو كاشف نوعي للفورم الدهيد ولا يتدخل مع المواد الأخرى ضمن مزيج التفاعل، وفق الطريقة المطورة لهذا الغرض [21]، ويتم أخذ عينة في كل تفاعل لمعايرتها بمحلول 0.1N NaOH لتعيين حمض الفورميك في حال تشكله، أما محتوى المصيدة الثانية فيتم تحليله بالمعايرة بحمض كلور الماء بتركيز 0.1M.

أجريت حسابات النتائج على الشكل التالي:

قيس الشدة اللونية للمعهد الناتج عن تفاعل الفورم الدهيد مع حمض الكرومومتروبيك عند طول الموجة 560nm وأسقطت على السلسلة العيارية للفورم الدهيد الشكل(2):



الشكل(2) السلسلة العيارية لتعيين الفورم الدهيد طيفياً بالطريقة اللونية

ثم استعملت القوانين التالية في حساب نتائج الفعالية:

$$n_{(HCOH)} = \frac{40 - 0.0182}{1466.6} / 1000$$

$$100 \times \frac{n_{HCOH}(\text{المتشكلة})}{n_{CH3OH}(\text{البدائي})} = \% \text{ المردود، مول}$$

$$100 \times \frac{n_{HCOH}(\text{الناتجة})}{n_{CH3OH}(\text{المقابضة})} = \% \text{ الإنقائية، مول}$$

$$100 \times \frac{n_{(HCOH)}(\text{المتبقي}) - n_{(HCOH)}(\text{البدائي})}{n_{(HCOH)}(\text{البدائي})} = 100 \times \frac{n_{CH3OH}(\text{المقابضة})}{n_{CH3OH}(\text{البدائي})} = \% \text{ درجة التحويل، مول}$$

حيث  $n$  : عدد المولات ،  $A_0$  : إمتصاصية الفورم الدهيد

علمًا أن التركيز البدائي للميتانول  $M$  24.66.

### ثالثاً-قسم النتائج والمناقشة

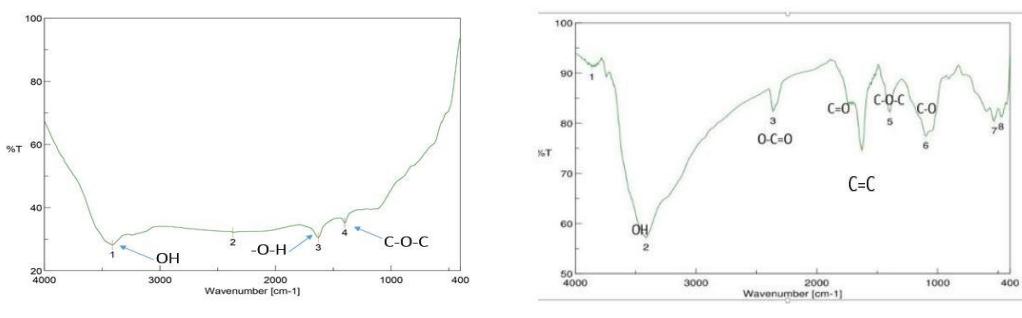
#### أ. توصيف الحفازات

بعد تجفيف أوكسيد الغرافين والحصول عليه على شكل مسحوق تمت معالجته حراريًا عند الدرجة 270°C، والدرجة 430°C برفع درجة الحرارة تدريجياً حتى الوصول إلى درجة الحرارة المطلوبة، ثم تركه ساعتين عند هذه الدرجة ثم تبريده في المجفف وحفظه لحين إجراء التوصيف.

### 1- بواسطة مطيافية تحت الأحمر :

يظهر الشكل(4) طيف FTIR لأوكسيد الغرافين GO المجفف عند درجة حرارة الغرفة، وطيف أوكسيد الغرافين المرجع حرارياً عند الدرجة  $430^{\circ}\text{C}$   $\text{rGO}_{430}$ .

يلاحظ من طيف FTIR لأوكسيد الغرافين المرجع (الشكل الأيسر) اختفاء بعض الزمرة الوظيفية الأكسجينية التي كانت موجودة على سطح أوكسيد الغرافين، ونقصان بعضها الآخر، ومن هنا يكتسب أوكسيد الغرافين الناتج عن المعالجة الحرارية اسم أوكسيد الغرافين المرجع  $\text{rGO}$ .



الشكل (4): طيف FTIR لأوكسيد الغرافين المجفف عند درجة حرارة الغرفة (إلى اليمين)، وطيف آخر لأوكسيد الغرافين المرجع حرارياً عند الدرجة  $430^{\circ}\text{C}$  (إلى اليسار).

يبين طيف أوكسيد الغرافين الشكل (4، B) وجود امتصاص عند الأعداد الموجية  $1091\text{cm}^{-1}$  تعود إلى اهتزاز الروابط  $\text{C}-\text{O}$ ، وعند العدد الموجي  $1395\text{cm}^{-1}$  تشير إلى وجود زمرة الإيبوكسي  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ، وعند العدد الموجي  $1624\text{cm}^{-1}$  بسبب اهتزاز الرابطة في  $\text{C}=\text{O}$  وزمرة  $\text{O}-\text{C}=\text{O}$  وعند  $2336\text{cm}^{-1}$  تعود لإهتزاز الرابطة في  $\text{C}=\text{C}$  وعند  $3400\text{cm}^{-1}$  نتيجة اهتزاز الرابطة  $\text{O}-\text{OH}$  [20]. دليل وجود جميع أنواع زمرة الأكسجين المتوقع ظهورها وفق المرجع [13,1]

يعود الشكل (4) إلى طيف أوكسيد الغرافين المرجع حراريًّا GO، حيث يُلاحظ بقاء بعض الزمر الوظيفية لكن بكثافة أقل، واختفاء بعضها الآخر. يشير الإمتصاص عند العدد الموجي  $1400\text{cm}^{-1}$  إلى بقاء بعض زمر  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  عند العدد الموجي  $1629\text{cm}^{-1}$  نتيجة لوجود بعض زمر  $\text{C}=\text{C}$  والإمتصاص عند  $3411\text{cm}^{-1}$  بسبب وجود بقايا لزمر الهيدروكسيل OH.

## 2- بواسطة مجهر القوة الذرية AFM

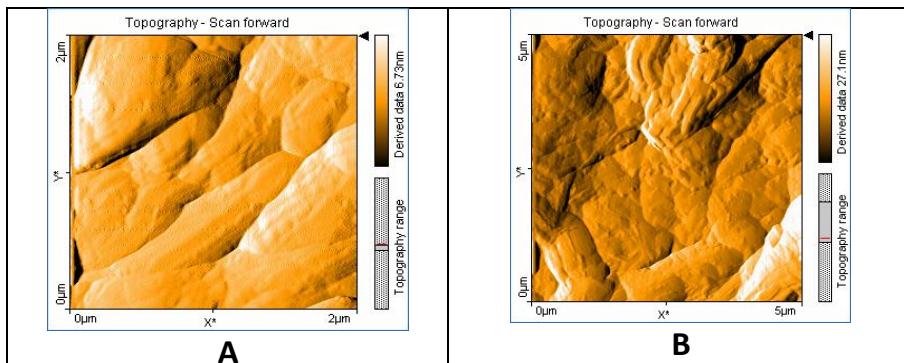
يعرض الشكل (5) صور مجهر القوة الذرية لأوكسيد الغرافين المجفف بدرجة حرارة الغرفة، حيث تظهر الصور وجود شرائح أوكسيد غرافين مكتسدة فوق وإلى جانب بعضها البعض على شكل كتل ذات أبعاد ميكروئية، تزيد عن 2 ميكرون، مما قد يخفي المراكز الفعالة السطحية التي يمكن أن يسند لها الدور الحفري.

كما يعرض الشكلان (6) و(7) صور مجهر القوة الذرية لأوكسيد الغرافين المرجع عند درجات الحرارة  $270^\circ\text{C}$ ، و  $430^\circ\text{C}$  على التوالي. يبين الشكل (6) بوادر حدوث تقشير طبقات أوكسيد الغرافين المكتسدة مع بعضها التي لاحظناها في الشكل (5) نتيجة المعالجة الحرارية عند  $270^\circ\text{C}$ ، ثم يزداد التقشير ووضوحاً في الشكل (7) بعد المعالجة الحرارية عند  $430^\circ\text{C}$ ، حيث تمثل المساحة ذات اللون البيج الفاتح شرائح أوكسيد غرافين المرجعة، وهي تبدو واضحة في الصورة اليسرى لكل من الشكلين (6) و(7).

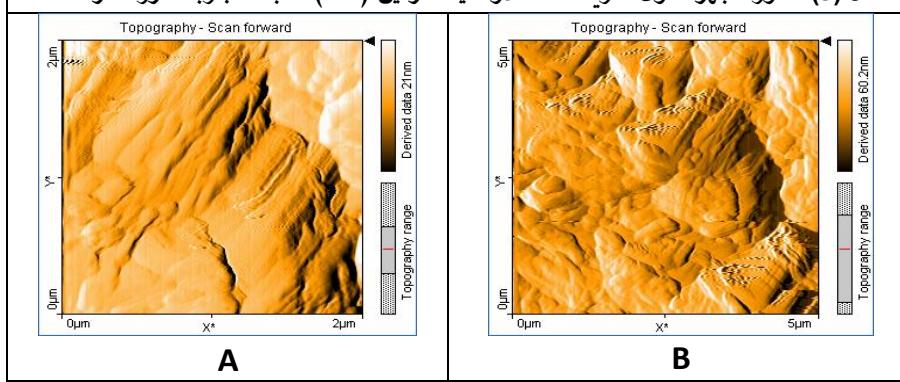
يعتقد أن فعل التقشير يعود إلى الاختفاء المتالي لزمر الأكسجينية الأكثر نشاطاً في الشرائح الغرافينية نتيجة انفصال روابطها مع كربون بعد التسخين، واستند هذا التقسيم إلى صور المجهر الماسح الإلكتروني في الفقرة التالية:

A

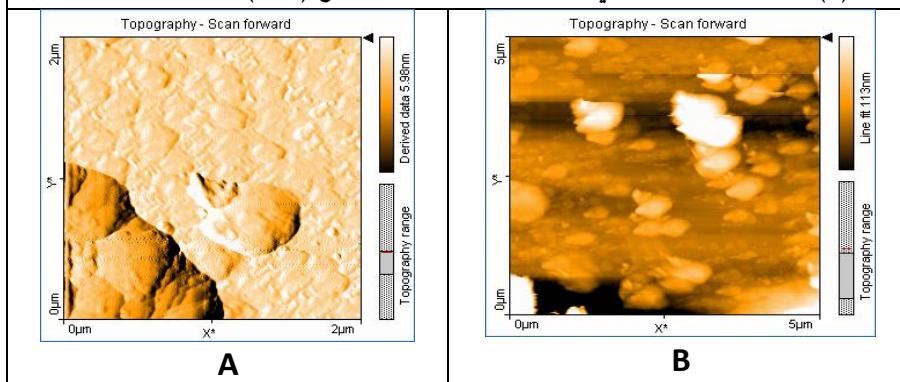
B



الشكل (5): صور مجهر القوى الذرية AFM لأوكسيد الغرافين (GO) المجفف بدرجة حرارة الغرفة



الشكل (6): صور مجهر القوى الذرية AFM لأوكسيد الغرافين المرجع (rGO) عند درجة حرارة 270°C



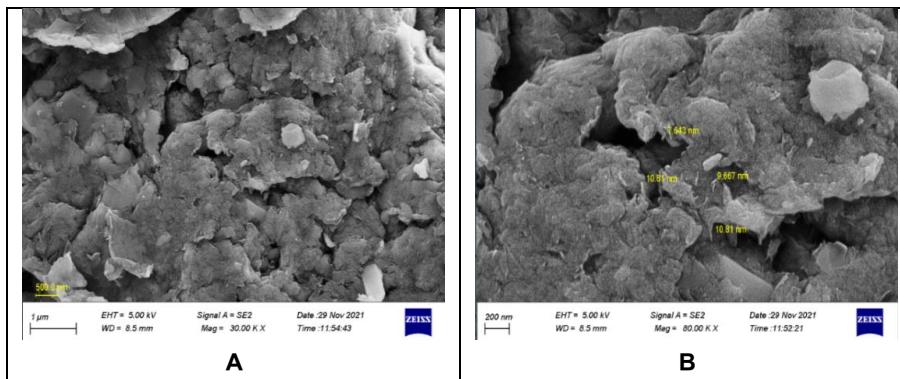
الشكل (7): صور مجهر القوى الذرية AFM لأوكسيد الغرافين المرجع (rGO) عند درجة حرارة 430°C

### 3- بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح SEM ومطيافية الأشعة السينية المشتتة للطاقة EDX:

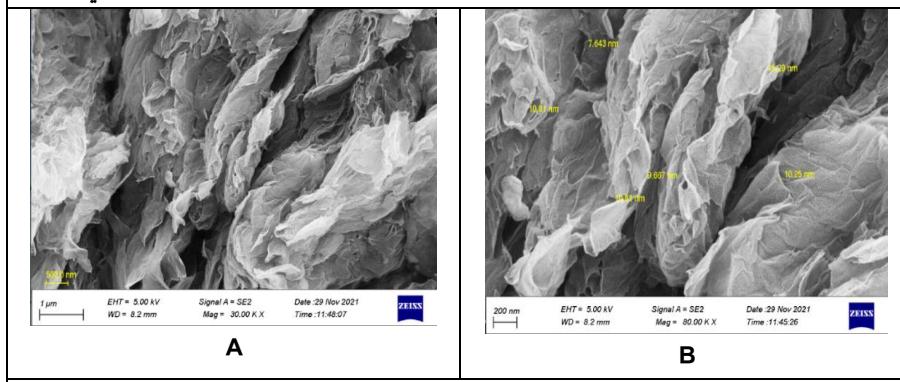
يظهر الشكل (8) صور المجهر الماسح الإلكتروني SEM لأوكسيد الغرافين المجفف بدرجة حرارة الغرفة، حيث يتضح من الصور شرائح أوكسيد الغرافين على شكل كتل متراكمة متصلة ببعضها ذات أبعاد ميكروئية كما رأيناها في صور مجهر القوة الذرية (الشكل 5)، وهي غنية بالنتوءات التي يعتقد أنها قد أن تكون ذات علاقة بتواجد الزمر الوظيفية الأكسجينية بكثافة كبيرة حيث أظهرت نتائج تحليل مطيافية تشتت الأشعة السينية EDX أن كل ذرة كربون سطحية في شرائح أوكسيد الغرافين يقابلها ذرة أكسجين مرتبطة، انظر الجدول (1).

يُظهر الشكل (B-8) تكبيراً للحِيز المركزي من الشكل (A-8)، حيث تظهر الأبعاد النانوية لسمكة بعض الشرائح متراوحة بين 7.6-10.8nm وينظر الشكل (9) صور المجهر الماسح الإلكتروني SEM لأوكسيد الغرافين المرجع rGO عند الدرجة 430 °C، حيث يُظهر الشكل (9-A) وجود شرائح rGO المقشرة والمنفصلة عن بعضها بشكل كبير، تتمتع هذه الشرائح بمساحة تتجاوز بضعة ميكرونات مربعة، أما سماكتها فتتراوح بين 7.6-15.3nm، انظر الشكل (9-B)، وكما يبدو من الصور في الشكل (9) فإن الشرائح المقشرة ملتوية وغير مستوية.

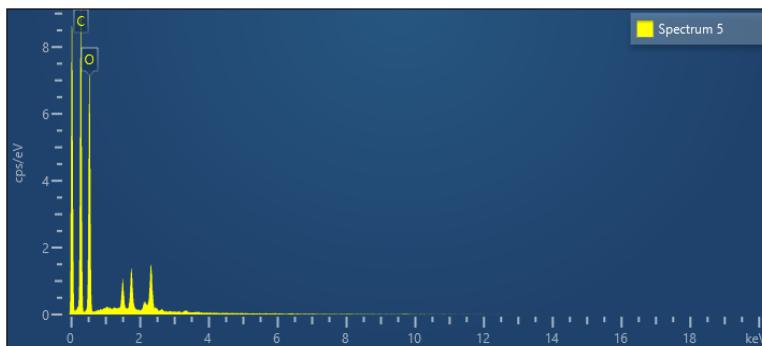
يمكن تقسيم إنتوء الشرائح الغرافينية بارتفاع صفة الهيدروفوبية وانخفاض الصفة الهيدروفيلية تواجد الزمر الوظيفية السطحية الوفيرة التي كانت تمسك الزمر والشرائح إلى بعضها بالروابط الهيدروجينية نظراً لقربها من بعضها إضافة إلى قوى فاندرفالس التي كانت سائدة قبل المعالجة الحرارية، فقد أظهرت معطيات تحاليل EDX المدرجة في الجدول (1) انخفاض نسبة الأكسجين السطحي جراء عملية المعالجة الحرارية في rGO عند 430 °C إلى النصف، بحيث أصبح من بين كل ثلاث ذرات كربون هناك ذرة واحدة مرتبطة بذرة أكسجين يمكن أن ينبع لها الصفة الحفظية، ونستنتج من ذلك أن التقشير ينتج عن تغلب الصفة الهيدروفوبية للشرائح بعد خسارة نصف كمية الزمر القادر على تشكيل روابط الهيدروجينية التي كانت تدفع نحو نشوء بنية متراصّة.



الشكل(8): صور المجهر الماسح الإلكتروني SEM لأوكسيد الغرافين المجفف بدرجة حرارة الغرفة، حيث A لقطة تظهر الأبعاد الميكروية، و B لقطة مكثفة لحيز من A تظهر الأبعاد النانوية.



الشكل(9): صور المجهر الماسح الإلكتروني SEM لأوكسيد الغرافين المرجع عند الدرجة 430 °C، حيث A لقطة تظهر الأبعاد الميكروية، و B لقطة مكثفة لحيز من A تظهر السماكة النانوية للشراوح.



الشكل (10) رسم بياني يوضح العناصر الموجودة في أكسيد الغرافين GO المجفف بدرجة حرارة الغرفة



الشكل (11) رسم بياني يوضح العناصر الموجودة في أكسيد الغرافين المرجع RGO عند درجة 430 منوية

الجدول (1): تركيب سطح الحفاز معين بطيافية الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX)

النسبة المئوية الذرية للأكسجين	النسبة المئوية الذرية للكربون	الحفاز
47.71	52.29	أوكسيد الغرافين المجفف عند درجة حرارة الغرفة، GO،
25.92	74.08	أوكسيد الغرافين المرجع عند 430°C، rGO <sub>430</sub> ، °C

## ب- الفعالية الحفزية:

### أ- أكسدة الميتانول بالطور السائل:

أَخْضَعَ أُوكْسِيدَ الْغَرَافِينَ الْمُحَضَّرَ بِطَرِيقَةِ HUMMERِ وَالْمَجْفَفَ عِنْدَ دَرْجَةِ حرَارةِ الغَرْفَةِ لِتَجَارِبِ اِخْتَارِ فَعَالِيَّتِهِ نَحْوَ الْأَكْسَدَةِ الْإِنْتَقَائِيَّةِ لِلْمِيَتَانُولِ بِالْطَّورِ السَّائِلِ بِالْطَّرِيقَةِ الْمُوَصَّفَةِ فِي الْمَقْطَعِ (ثَانِيًّا -أ-)، وَأَدْرَجَ النَّتَائِجَ فِي الْجَدْوَلِ (2).

الجدول(2): فعالية أوكسيد الغرافين GO في أكسدة الميتانول بالطور السائل

t(°C)	المردود(مول%)		درجة التحول (مول%)	الإنتقائية (مول%)
	الفورم الدهيد	حمض الفورميك		
20	$3.58 \times 10^{-4}$	0	$3.58 \times 10^{-4}$	100
35	$3.80 \times 10^{-4}$	0	$3.80 \times 10^{-4}$	100
50	$4.40 \times 10^{-4}$	0	$4.40 \times 10^{-4}$	100

يُلَاحِظُ تَشَكُّلُ الْفُورِمِ الْدَّهِيدِ عَنْ تَقَاعُلِ أَكْسَدَةِ المِيَتَانُولِ بَدْءًا مِنَ الْدَرْجَةِ 20°C بِمَرْدُودٍ قَلِيلٍ جَدًّا  $3.58 \times 10^{-4}$ ، وَيَزِدَادُ بِرْفَعِ دَرْجَةِ الْحَرَاءِ إِلَى 50°C لِيَصِبُّ  $4.40 \times 10^{-4}$  وَبِإِنْتَقَائِيَّةٍ تَصُلُّ إِلَى 100% حِيثُ لَمْ يَتَشَكُّلْ حَمْضُ الْفُورِمِيكِ وَلَا  $\text{CO}_2$  أَوْ غَيْرِهِ مِنَ الْمَنْتَجَاتِ. تَتَمَيَّزُ التَّقَاعُلَاتُ الْحَفَزِيَّةُ بِالْطَّورِ السَّائِلِ بِمَرْدُودٍ قَلِيلٍ وَصَعُوبَةٍ حَدُوثِ التَّقَاعُلِ، يَعُودُ ذَلِكُ إِلَى وُجُودِ الْمِيَتَانُولِ بِكَثْرَةٍ فِي الْوَسْطِ الَّذِي يَحِيطُ بِحَبِيبَاتِ الْحَفَازِ مَا يَعِقِّ وَصُولِ الْأَكْسِجِينِ إِلَى الْمَرَاكِزِ الْفَعَالَةِ، إِضَافَةً إِلَى عَدَمِ تَوْفِرِ طَاقَةٍ تَتَشَيَّطُ كَافِيَّةً لِحَدُوثِ التَّقَاعُلِ عَنْ دَرَجَاتِ الْحَرَاءِ الْمُنْخَضَةِ، لَذَلِكُ عَدَنَا إِلَى اِخْتَارِ فَعَالِيَّةِ الْحَفَازِ بِالْطَّورِ الْغَازِيِّ وَبِمَجَالِ أَوْسَعِ مِنْ دَرَجَاتِ حَرَاءِ.

### ب- أَكْسَدَةِ المِيَتَانُولِ بِالْطَّورِ الْغَازِيِّ:

أَخْضَعَ أُوكْسِيدَ الْغَرَافِينَ GOِ الْمَجْفَفَ عِنْدَ دَرْجَةِ حرَارةِ الغَرْفَةِ، وَأُوكْسِيدَ الْغَرَافِينَ الْمَرْجَعُ عِنْدَ دَرْجَةِ حرَاءِ 270°C، وَالدَّرْجَةِ 430°C لِتَجْرِيَةِ إِخْتَارِ فَعَالِيَّةِ الْحَفَزِيَّةِ فِي أَكْسَدَةِ المِيَتَانُولِ بِالْطَّورِ الْغَازِيِّ كَمَا وَرَدَ بِالْمَقْطَعِ (ثَانِيًّا -ب-)

**ب- 1-أكسدة الميتانول على أوكسيد الغرافين GO بالطور الغازي:**

درس تفاعل أكسدة الميتانول على أوكسيد الغرافين، المحضر وفق طريقة هامر HUMMER والمجفف بدرجة حرارة الغرفة، عند درجتي حرارة (35 و 50) °C بالطور الغازي، وأدرجت النتائج في الجدول (3)، حيث يلاحظ وجود زيادة قليلة بنسبة التحويل ومزدوج الفورم الدهيد، مع بقاء الفورم الدهيد منتجًا وحيداً للتفاعل.

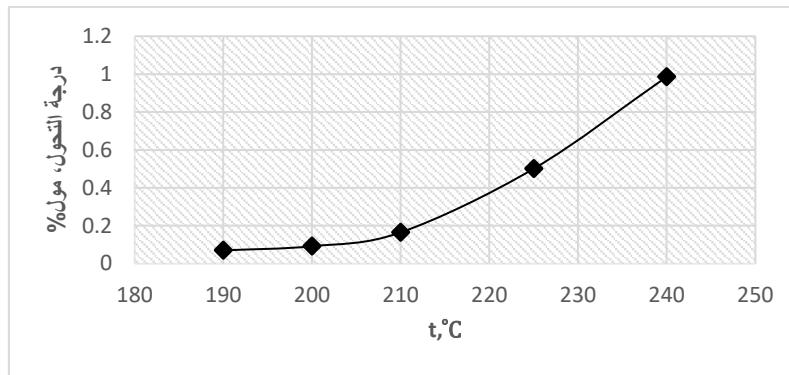
**الجدول(3): فعالية أوكسيد الغرافين GO في أكسدة الميتانول بالطور الغازي**

t (°C)	المزدوج(مول%)			درجة التحول (%) (مول%)	الإنتقائية (%) (مول%)
	الفورم الدهيد	حمض الفورميك	CO2		
35	$4.20 \times 10^{-4}$	0	0	$4.20 \times 10^{-4}$	100
50	$8.60 \times 10^{-4}$	0	0	$8.60 \times 10^{-4}$	100

**ب-2-أكسدة الميتانول على أوكسيد الغرافين المرجع حراريًّا 270°C عند الدرجة 270°C**

**بالطور الغازي:**

استعمل أوكسيد الغرافين المرجع حراريًّا عند 270°C لدراسة تفاعل أكسدة الميتانول بالطور الغازي ضمن مجال درجات الحرارة الأقل من 270°C، وعرضت النتائج في الشكل (12) نلاحظ ارتفاع درجة تحويل الميتانول بازدياد درجة حرارة التفاعل حتى بلوغها 1% عند الدرجة 240°C، مع المحافظة على انتقائية 100% للفورم الدهيد، حيث لم يتشكل حمض الفورميك ولا غاز ثاني أوكسيد الكربون.

الشكل(12): درجة تحول الميتانول بدلالة درجة حرارة التفاعل على  $rGO_{270}$ 

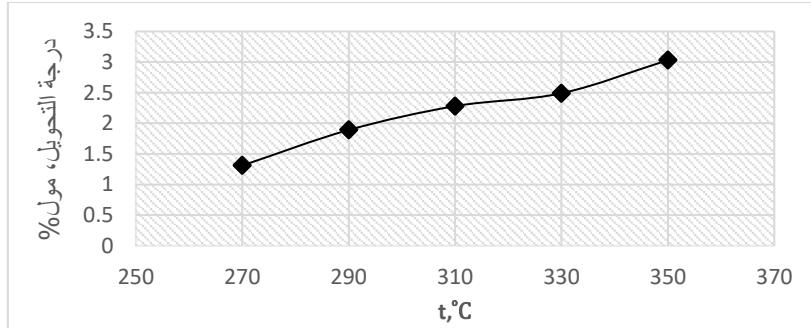
بـ-3- أكسدة الميتانول على أوكسيد الغرافين المرجع حراريًّا  $rGO_{430}$  عند الدرجة  $430^{\circ}C$

بالطور الغاري:

لدراسة الفعالية الحفزية لتحويل الميتانول عند درجات حرارة أعلى، استوجب معالجة أوكسيد

الغرافين عند درجة حرارة أعلى، ولدى معالجته عند الدرجة  $430^{\circ}C$  دراسة فعاليته ضمن

المجال ( $270^{\circ}C - 350^{\circ}C$ ) درجة حصلنا على النتائج المعروضة في الشكل (13).

الشكل(13) درجة تحول الميتانول بدلالة تغير درجة الحرارة على  $rGO_{430}$ 

يلاحظ ازدياد درجة تحويل الميتانول إلى الفورم الدهيد برفع درجة حرارة معالجة الحفاز ورفع

درجة حرارة التفاعل، ووصلوها إلى 3% مع المحافظة على انتقائية 100% للفورم الدهيد،

لعدم تشكل منتجات ثانوية.

#### ب-4- الفعالية الحفزية لأوكسيد الغرافين المعالج عند $430^{\circ}\text{C}$ :

لدراسة الفعالية الحفزية لأوكسيد الغرافين المرجع عند الدرجة  $430^{\circ}\text{C}$  (rGO<sub>430</sub>) تم تكرار التجربة السابقة (في المقطع ب 3) 6 مرات مع تثبيت درجة الحرارة عند  $350^{\circ}\text{C}$ ، وهو ما يعادل أكسدة متواصلة للميتانول لمدة 33 ساعة، حيث يعرض الجدول (4) مردود التفاعل ، ويلاحظ عدم حدوث انخفاض بمردود التفاعل مع الزمن عند تكرار التجارب، أي لم يفقد الحفاز فعاليته بمرور الزمن ولم يتشكل أي منتجات ثانوية غير مرغوبة في التفاعل. على ضوء ذلك، يمكن اعتبار أوكسيد الغرافين المرجع حرارياً GO حفازاً لتفاعلات الأكسدة الحفزية حتى عند درجات حرارة مرتفعة لثبات مردود التفاعل والمحافظة على فعاليته الحفزية مع الزمن، وانتقائية كاملة تجاه المنتج المرغوب وعدم تشكيل منتجات ثانوية.

الجدول (4): دراسة فعالية أوكسيد الغرافين المرجع مع الزمن

اليوم	المردود، مول %
اليوم الأول	3.05
اليوم الثاني	3.11
اليوم الثالث	3.16
اليوم الرابع	3.09
اليوم الخامس	3.08
اليوم السادس	3.11

#### رابعاً-تأثير ضخ الهواء أثناء المعالجة الحرارية لأوكسيد الغرافين:



الشكل (14): صورة المفاعلين المستعملين للمعالجة الحرارية، الرقم (1) بدون ضخ تيار الهواء، والرقم (2) مع ضخ تيار هواء

لاحظنا من طيف FTIR لأوكسيد الغرافين المرجع  $\text{GO}_{430}$  (الشكل 4) اختفاء بعض الزمر الوظيفية الأكسجينية التي كانت موجودة على سطح أوكسيد الغرافين، ونقصان بعضها الآخر جراء المعالجة الحرارية، لذا قررنا فحص تأثير وجود جو غني بالأكسجين أثناء المعالجة الحرارية على فعاليته، وتم ذلك بوضع 0.1 غ من أوكسيد الغرافين بالفاعل الأنبوبي في نفس وحدة التفاعل المبينة في الشكل (3) ورفع درجة الحرارة ببطء كما هو موضحاً في القسم العلمي، لكن مرة بوجود تيار من الهواء (تدفقه 20 مل/د) وأخرى تحت الجو السائد في المفاعل، مع ترك النهاية السفلية للمفاعل مفتوحة إلى الجو، ثم اختبرت فعالية الحفازين المرجعين عند الدرجة  $350^{\circ}\text{C}$  وتطبيق نفس الشروط السابقة الأخرى.

نلاحظ من الشكل (14) ازدياد حجم أوكسيد الغرافين بعد تسخينه بدون ضخ تيار الهواء، يفسر ذلك بتقشير أوكسيد الغرافين وتدميده بالمعالجة الحرارية نتيجة التقشير كما دلت عليه صور مجهر الطيف الذي في الشكل (7) وصور المجهر الإلكتروني الماسح في الشكلين (8) و (9)، ودللت عليه نتائج الفعالية الحفزية في الجدول (5)، فيما بقيت كمية أوكسيد

الغرافين الذي جُفف بوجود تيار هواء على حالها مما يدل على عدم حدوث التقشير وبقاء فعاليته منخفضة، ويستنتج من ذلك أهمية المعالجة الحرارية في جو يحتوي كمية محدودة من الهواء للحصول على أوكسيد غرافين فعال في عملية الحفز الكيميائي لتفاعل أكسدة الميتانول إلى الفورم الدهيد، وربما في تفاعلات الأكسدة الإنقائية بشكل عام.

الجدول (5): تأثير الجو المؤكسد للمعالجة الحرارية في فعالية أوكسيد الغرافين المرجع

جو المعالجة الحرارية	مردود الفورم الدهيد، مول %
وجود تيار هواء	$3.4 \times 10^{-4}$
بدون وجود تيار هواء	2.96

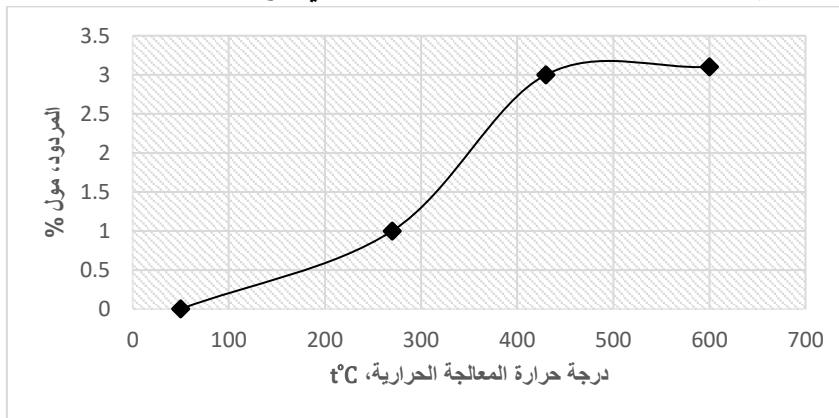
#### خامساً- تأثير درجة حرارة المعالجة الحرارية في مردود تفاعل الأكسدة:

تمت معالجة عينتان من أوكسيد الغرافين حرارياً في جفتين صغيرتين من البورسلان مزودتين بقطتين حرين بإستعمال المرمة بتجربتين منفصلتين وذلك برفع درجة الحرارة تدريجياً إلى 600°C و 700°C بنفس الترتيب المذكور في المقطع "رابعاً" ، فلوحظ احتفاظ العينتان باللون الأسود حتى الدرجة 600°C، ومن ثم اختفاءه عند الدرجة 700°C وتحوله إلى اللون الأبيض دليلاً على احتراق جميع ذرات الكربون التي كانت موجودة في العينة وترك آثار قليلة من أملاح يعتقد أنها بقايا الكواشف المستعملة عند تحضير أوكسيد الغرافين.

تمت دراسة فعالية أوكسيد الغرافين المعالج عند 600°C والملح الأبيض المتشكل عند 700°C ، كل على حدة، في أكسدة الميتانول بالطور الغازي في الدرجة 350°C لتحديد من المسؤول فعلياً عن الفعالية الحفزية، فكان مردود التفاعل بالنسبة لأوكسيد الغرافين المعالج عند 700°C قليلاً من مرتبة  $1.1 \times 10^{-4}$  mol% ، أما مردود التفاعل مع أوكسيد الغرافين المعالج عند 600°C فقد بلغ 3.09 mol% ، أي حافظ أوكسيد الغرافين المرجع عند 600°C على نفس الفعالية الحفزية لأوكسيد الغرافين المعالج عند 430°C، من هنا يُستنتج أن الخواص الحفزية المكتشفة تعود لوجود شرائح الكربون، أي أوكسيد الغرافين المرجع، وليس لأملاح

المعادن الموجودة معه، وأن المعالجة الحرارية عند  $430^{\circ}\text{C}$  تعتبر كافية لتشكيل المراكز الفعالة، أو درجات الأكسدة، الضرورية للقيام بدور الأكسدة الإنقائية والتي تتميز بفعاليتها حتى درجة حرارة عالية بلغت  $600^{\circ}\text{C}$ .

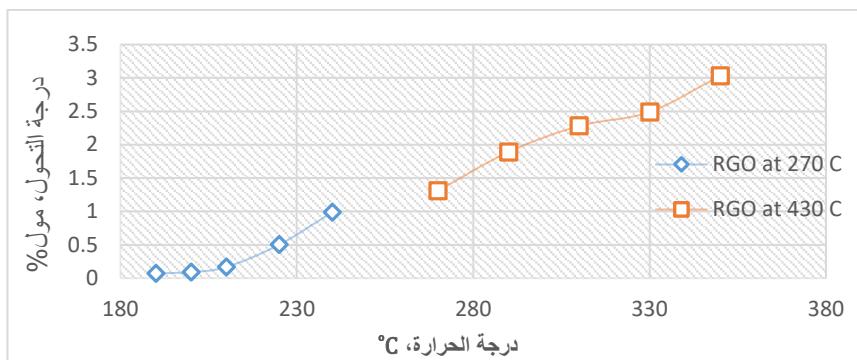
أجملت نتائج التجارب السابقة في الشكلين (15) و(16) لإظهار تأثير درجة حرارة المعالجة الحرارية في فعالية أوكسيد الغرافين المرجع نحو الأكسدة الإنقائية للميتانول إلى الفورم الدهيد. يزداد مردود تفاعل أكسدة الميتانول برفع درجة حرارة إرجاع أوكسيد الغرافين حتى  $430^{\circ}\text{C}$ ، بينما لا تسهم المعالجة الحرارية عند درجات حرارة أعلى في رفع فعاليته.



الشكل (15): تأثير درجة حرارة معالجة أوكسيد الغرافين حرارياً في فعاليته

يمكن أن يساهم أوكسيد الغرافين المجفف بدرجة حرارة الغرفة ببعض تفاعلات الأكسدة البسيطة التي لا تحتاج لطاقة تنشيط كبيرة كما في [17]، لكن تفاعل أكسدة الميتانول يحتاج لطاقة تنشيط عالية نصل إليها إما برفع درجة حرارة التفاعل مثل أوكسيد الغرافين المرجع حرارياً في الدراسة الحالية، انظر الشكل (16)، أو بخفض طاقة التنشيط باستعمال حفاز يحوي معادن فعالة وذو بنية هندسية تساعد في حدوث التفاعل.

على هذا الأساس يمكن تسمية أوكسيد الغرافين المرجع حرارياً المحضر في هذه الدراسة حفازاً للأكسدة في تفاعلات الحفاز اللامتجانس ويحافظ هذا الحفاز على الفعالية الحفزية حتى الدرجة  $600^{\circ}\text{C}$  وعلى فعالية تمت لأكثر من 33 ساعة عمل متواصلة.



الشكل(16): درجة تحول الميتانول إلى الفورم الدهيد بدلالة تغير درجة حرارة التفاعل باستعمال أوكسيد الغرافين المرجع عند درجتي حرارة مختلفتين

### الاستنتاجات

- أظهرت صور مجهر القوة الذرية AFM لأوكسيد الغرافين GO، وجود شرائح غرافين على شكل كتل ذات أبعاد ميكرونية. أما صور أوكسيد الغرافين المرجع GO الممعالج عند درجات الحرارة 270°C، و 430°C فقد أظهرت حدوث تفتيت طبقات أوكسيد الغرافين المتكتل بالمعالجة الحرارية.
- أظهرت صور المجهر الإلكتروني الماسح SEM كذلك وجود شرائح أوكسيد الغرافين GO المجفف عند درجة حرارة الغرفة على شكل كتل متراكمة ذات سطح مورفولوجي غني بالبنوؤات، وأظهرت صور SEM تحول تلك الشرائح المتراكمة في GO إلى شرائح أوكسيد الغرافين المرجع GO بصورة مقتضية عن بعضها.
- أما من ناحية الفعالية الحفزية فقد وُجد أن أوكسيد الغرافين غير المرجع، يملك صفة حفزية ضئيلة، لكن وللدهشة فقد أظهر أوكسيد الغرافين المرجع، وفي جو فقير بالأكسجين، نتائج حفزية جيدة جداً. ولم تظهر هذه الفعالية الحفزية عند معالجة أوكسيد الغرافين حرارياً بذات الشروط تحت تفتق الهواء، وهو الأمر الذي يشير إلى حدوث عمليات مهمة أثناء المعالجة الحرارية لا دور لوفرة الأكسجين فيها تغير عنها في مورفولوجية السطح متمثلة بتقشر الشرائح الكربونية عن بعضها البعض وتقليل تكتلها.

على هذا الأساس يمكن تسمية أوكسيد الغرافين المرجع حرارياً حفازاً للأكسدة في تفاعلات الحفز اللامتجانس ويمثل مادة واعدة في عمليات الحفز الكيميائي، يمكن استثمارها في تطبيقات حفزية مشابهة.

### المراجع:

- 1) Abdala, A. (2014). Applications of Graphene in Catalysis. *Journal of Biofertilizers & Biopesticides*. journal of thermodynamic and catalysis, Vol. 05, Pp.132, Doi:10.4172/2157-7544.1000132
- 2) Manríquez, M., López, T., Gómez, R., Navarrete, J.,(2004). Preparation of TiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> mixed oxides with controlled acid–basic properties. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 220(2), pp. 229–237. doi:10.1016/j.molcata.2004.06.0
- 3) Kajaste, R., Hurme, M., Oinas, P.,Kajaste, R., Hurme, M., Oina, P., (2018) Methanol-Managing greenhouse gas emissions in the production chain by optimizing the resource base. *AIMS Energy*, vol. 6, pp. 1074–1102.
- 4) Solt, P.,Konnerth, J.,Gindl-Altmutter, W., Kantner, W.,Moser, J.; Mitter, R.,van Herwijnen, H.W.G.,(2019). Technological performance of formaldehyde-free adhesive alternatives for particleboard industry. *Int. J. Adhes. Adhes*, vol. 94, pp. 99–131
- 5) Shakeel, K., Javaid, M., Muazzam, Y., Naqvi, S. R., Taqvi, S. A. A., Uddin, F., Niazi, M. B. K., (2020). Performance Comparison of Industrially Produced Formaldehyde Using Two Different Catalysts. *Processes*, vol. 8(5), pp. 571. doi:10.3390/pr8050571
- 6) Millar, G.J., Collins, M.,(2017). Industrial Production of Formaldehyde Using Polycrystalline Silver Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res*, vol. 56, pp. 9247–9265
- 7) Adkins, H., Peterson, W.R.,(1931). The oxidation of methanol with air over iron, molybdenum, and iron-molybdenum oxides. *J. Am. Chem. Soc*, vol. 53, pp. 1512–1520.
- 8) Rau, K.V., Lundgaard, L.F., Chevallier, J., Beato, P., Appel, C.C., Nielsen, K., Thorhauge, M., Jensen, A.D., Høj, M.(2018). Deactivation behavior of an iron-molybdate catalyst during selective oxidation of methanol to formaldehyde. *Catal. Sci. Technol*, vol. 8, pp. 4626–4637.
- 9) Navalón, S., Dhakshinamoorthy, A., Alvaro, M., & García, H. (2014). Carbocatalysis by Graphene-Based Materials. *Chemical Reviews*, vol. 114(12), pp. 6179–6212. doi:10.1021/cr4007347
- 10) Xiang, Q., Yu, J., & Jaroniec, M. (2012). Graphene-based semiconductor photocatalysts. *Chem. Soc. Rev*, vol. 41(2), pp. 782–796. doi:10.1039/c1cs15172

- 11) Gao, Y., Tang, P., Zhou, H., Zhang, W., Yang, H., Yan, N., Ma, D., (2016). Graphene Oxide Catalyzed C–H Bond Activation: The Importance of Oxygen Functional Groups for Biaryl Construction. *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 55(9), pp. 3124–3128. doi:10.1002/anie.201510081.
- 12) Hu, F., Patel, M., Luo, F., Flach, C., Mendelsohn, R., Garfunkel, E., Szostak, M., (2015). Graphene-Catalyzed Direct Friedel–Crafts Alkylation Reactions: Mechanism, Selectivity, and Synthetic Utility. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 137(45), pp. 14473–14480. doi:10.1021/jacs.5b09636.
- 13) Majumdar, B., Sarma, D., & Sarma, T. K., (2018). Carbocatalytic Activity of Graphene Oxide in Organic Synthesis. *Graphene Oxide – Applications and Opportunities*. Doi:10.5772/intechopen.77361.
- 14) Alam, S., Sharma, N., Kumar, L., (2017). Synthesis of graphene oxide (GO) by modified Hummers method and its thermal reduction to obtain reduced graphene oxide (RGO). *Scientific research publishing*, vol. 6, pp. 1-18.
- 15) Cheng Y, Fan Y, Pei Y, Qiao M.(2015). Graphene-supported metal/metal oxide nanohybrids: Synthesis and applications in heterogeneous catalysis. *Catalysis Science & Technology*, vol.5, pp. 3903-3916. DOI: 10.1039/C5CY00630A.
- 16) 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*, vol. 45(7), pp. 1558–1565. doi:10.1016/j.carbon.2007.02.03.
- 17) Danilov, M. O., Slobodyanyuk, I. A., Rusetskii, I. A., & Kolbasov, G. (2013). Reduced graphene oxide: a promising electrode material for oxygen electrodes. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, vol. 3(1), pp. 49. doi:10.1186/2193-8865-3-49.
- 18) Presolski, S., & Pumera, M. (2018). Myths and Realities of Graphene Oxide: Carbocatalyst or Reagent. *Angewandte Chemie International Edition*. doi:10.1002/anie.201809979.
- 19) IUPAC Gold Book:<https://goldbook.iupac.org/html/C/C00876.Htm>.
- 20) Gharib,A., Vojdani Fard3,L.,Noroozi Pesyan4,N.,Roshani1,M. (2015).A New Application of Nano-Graphene Oxide (NGO) as a Heterogeneous

Catalyst in Oxidation of Alcohols Types. Chemistry Journal, vol.(1)1, pp. 151-158.

(21) الطويل، س.، عبد الواحد، م.، قره بت، ف.، (2021). تعين الفورم الدهيد في مزائج تصنيعه بالطريق اللوني لحمض الكرومومتروبيك والتريتوفان ومقارنة دقة النتائج لكلا الطريقتين. قبلت للنشر في مجلة جامعة البصرة، في العدد 43.