

تأثیر pH الکترولیت بر مغناطش نانوکامپوزیت گرافن- کبالت سنتز شده به روش رسوب‌دهی الکتروشیمیایی

سیده فاطمه آقایی دوست^۱، نرگس انصاری^{۱*}^۱ دانشکده فیزیک-شیمی، دانشگاه الزهراء، تهران، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۷/۰۸/۰۷، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۸/۰۱/۲۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۸/۰۴/۱۷

چکیده نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی گرافن به علت قابلیت کنترل با میدان مغناطیسی خارجی و رسانندگی الکتریکی بالا در فناوری جدید کاربردهای فراوانی دارند. روش رسوب‌دهی الکتروشیمیایی برای تولید نانوکامپوزیت‌های گرافن- فلز به علت سادگی، تک‌مرحله بودن و مقرون به صرفه بودن روش بسیار مناسبی می‌باشد. در این مقاله، تأثیر pH الکترولیت بر مغناطش نانوکامپوزیت گرافن- کبالت به روش رسوب‌دهی الکتروشیمیایی، بررسی می‌شود. نمونه‌های تولید شده در محیط‌های بازی و خنثی، غیرمغناطیسی و نمونه‌های تولید شده در محیط‌های اسیدی، مغناطیسی می‌باشند. در محیط اسیدی با pH = 5، نانوکامپوزیت گرافن- کبالت با بیش‌ترین میزان جرم با مغناطش بالا تولید شده است. نمونه مغناطیسی pH = 5، با آنالیز فازی با الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)، پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)، طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR) و خاصیت مغناطیسی با بررسی منحنی پسماند حاصل از VSM مشخصه‌یابی شده است. برای بررسی مورفولوژی این نانوکامپوزیت‌ها، از میکروسکوپ الکترونی (SEM) استفاده شده است. کامپوزیت تولید شده متشکل از پوسته‌های گرافن و بلورهای کبالت با مغناطش اشباع بالا در حدود 119 emu/g می‌باشد که قابلیت کاربرد در دارورسانی هدفمند، پاک‌کنندگی آب، حسگرهای زیستی و مغناطیسی را دارد.

واژگان کلیدی: گرافن مغناطیسی، کبالت، نانوکامپوزیت، رسوب‌دهی الکتروشیمیایی، تأثیر pH.

Effect of Solution pH on Magnetization of Graphene-Cobalt Nanocomposite Synthesized by Electrochemical Deposition Technique

Seyedeh Fatemeh Aghaie Doost¹, Narges Ansari^{1*}¹ Department of Physics-chemistry, Alzahra University, Tehran, Iran.

Abstract magnetic graphene nanocomposites are suggested for application in modern technology because of their controllability via external magnetic field and their electrical conductivity. Electrochemical deposition method has found great advantageous to manufacture graphene/metal nanocomposite because of being simple, one-step and cost-effective method. In this research, the effect of electrolyte pH on magnetic response of graphene/cobalt nanocomposite synthesized by electrochemical deposition technique is studied. Synthesized samples in neutral and basic environment are nonmagnetic. Whereas, synthesized samples in acidic solutions are magnetic. In an acidic environment with pH=5, graphene-cobalt nanocomposites are produced with high output mass of synthesized materials and high magnetization. Optimum magnetic sample produced with pH=5 is characterized via X-ray diffraction (XRD), energy-dispersive X-ray (EDX) spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and magnetic properties is determined with vibration sample magnetometer (VSM). Morphology of samples is probed by electron microscopy (SEM). The composite consists of graphene sheets and cobalt crystals with a high saturation magnetization of about 119 emu/g which has a potential for application in targeted drug delivery, water remediation, magnetic bio sensors, etc.

Keywords: Magnetic Graphene, Cobalt, Nanocomposite, Electrochemical Deposition, Effect of pH.

۱- مقدمه

می‌باشد که در آن به‌طور هم‌زمان، گرافن از آند گرافیتی لایه- برداری شده و با نانوذرات مغناطیسی کامپوزیت می‌شود. در سال‌های اخیر برای بهینه کردن نانوکامپوزیت‌های گرافن مغناطیسی از روش‌هایی مانند تغییر مولاریته‌ی محلول [۱۵]، تغییر pH [۲] و افزودن سورفکتانت [۱۶] استفاده شده است. در بهینه‌سازی نانوکامپوزیت‌های تولید شده به روش رسوب‌دهی الکتروشیمیایی، تغییر pH اولیه‌ی محلول یکی از عوامل اصلی تاثیرگذار بر مغناطش، تعداد لایه‌های گرافن، سوپرپارامغناطیس بودن و حتی ساختار ماده تولیدشده می‌باشد. به‌طور مثال توماس^۴ و همکارانش نشان داده‌اند که هر چه pH محیط کم‌تر باشد، میزان چسبندگی نانوذرات مغناطیسی به گرافن افزایش می‌یابد و احتمال تشکیل کامپوزیت بالاتر می‌رود [۱۷].

در این مقاله به بررسی تاثیر pH اولیه محلول بر تشکیل فازهای مختلف کبالت، میزان مغناطش و جرم ماده‌ی پودری نانوکامپوزیت مغناطیسی گرافن- کبالت تولید شده به روش رسوب‌دهی الکتروشیمیایی پرداخته و با استفاده از آنالیزهای XRD، SEM، EDX، FTIR و VSM، نمونه‌ی بهینه مشخصه‌یابی می‌شود.

۲- روش تحقیق

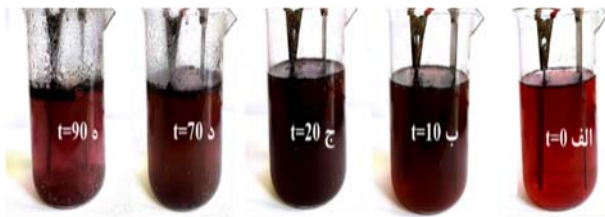
سنتز نمونه‌ها به روش رسوب‌دهی الکتروشیمیایی با اعمال ولتاژ مستقیم ثابت ۱۰ ولت به مدت یک ساعت و نیم انجام شده است. سلول الکتروشیمیایی شامل آند گرافیتی و کاتد نیکل درون الکترولیت ۰/۱ مولار سولفات کبالت هفت آبه است که صورتی رنگ و دارای pH اولیه پنج می‌باشد. برای تولید محلول با pHهای خنثی و بازی از نمک سدیم هیدروکسید (NaOH) و برای تولید محلول اسیدی از محلول ۰/۲ مولار HCl استفاده می‌شود. برای سهولت در نام‌گذاری، نمونه‌ای که در هنگام تولید آن از NaOH یا HCl استفاده نمی‌شود، با

نانوکامپوزیت‌های بر پایه گرافن به علت ضخامت بسیار کم، رسانندگی بالا و سطح مقطع بسیار زیاد، توجه پژوهشگران را در زمینه‌های متعددی به خود جلب کرده‌اند [۱-۳]. صفحات گرافن به علت سطح مقطع بسیار زیاد به عنوان زمینه^۱ برای اتصال با نانوذرات برای تشکیل نانوکامپوزیت‌ها بسیار مناسب می‌باشد [۴]. از سوی دیگر نانوذرات مغناطیسی با ویژگی‌های مانند جداسازی آسان و قابلیت کنترل با میدان مغناطیسی خارجی، تقویت‌کننده^۲ مناسبی برای ایجاد خواص مغناطیسی در نانوکامپوزیت‌های بر پایه گرافن به شمار می‌رود [۱-۳]. نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی گرافن دارای کاربردهای متنوعی در الکترونیک [۵]، انرژی [۶و۷]، تصفیه آب [۸] و دارورسانی هستند [۴، ۹-۱۲]. آهن، نیکل و کبالت به علت مغناطش بالا عناصر رایجی برای تولید کامپوزیت‌های مغناطیسی هستند. در بین این عناصر، کبالت با ویژگی‌های الکتریکی و مغناطیسی قابل توجه، به علت مغناطش بالاتر نسبت به نیکل و واکنش‌پذیری کمتر نسبت به آهن، گزینه‌ی مناسبی برای انتخاب تقویت‌کننده در نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی می‌باشد [۱۳].

امروزه روش‌های متنوعی برای ساخت نانوکامپوزیت‌های گرافن به کار برده می‌شود که از متداول‌ترین آنها می‌توان روش-های سنتز شیمیایی، رسوب بخار شیمیایی^۳ (CVD) و رسوب-دهی الکتروشیمیایی را نام برد [۱۴]. تمامی روش‌های سنتز گرافن دارای ایراداتی می‌باشند و انتخاب یک روش مناسب، بستگی به کاربرد نهایی گرافن دارد [۱۴]. سنتز نانوکامپوزیت مغناطیسی گرافن به روش رسوب‌دهی الکتروشیمیایی به علت سادگی، تک‌مرحله‌ای و مقرون به‌صرفه بودن از اهمیت بالایی برخوردار است. این روش با قابلیت تغییر پارامترهای کلیدی مانند جنس کاتد، pH محیط و چگالی جریان جهت کنترل مورفولوژی، رسانندگی و مغناطش مواد سنتز شده، بسیار مناسب

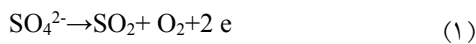
^۳ Chemical vapor deposition^۴ Thomas^۱ Matrix^۲ Filler

می شود یون های کبالت و سولفات وارد محلول می شوند.



شکل ۱. رنگ الکترولیت در زمان های ۰، ۱۰، ۲۰، ۷۰ و ۹۰ دقیقه برای pH طبیعی محلول (Gr-Co).

بعد از اعمال ولتاژ، مولکول های آب درون محلول به تدریج تجزیه می شوند تا H^+ و OH^- تولید شوند. یون های هیدروکسیل در خلاف جهت میدان الکتریکی به سمت گرافیت حرکت کرده و با ورقه های گرافیت برخورد می کنند. برخورد یون های OH^- با لبه ها و مرزهای گرافیت، باعث اکسایش در لبه ها و منبسط شدن ورقه های گرافیت از هم می شود. از سوی دیگر یون های سولفات با بار منفی که در خلاف جهت میدان الکتریکی در حرکت بودند به راحتی بین صفحات گرافیت باز شده وارد می شوند. بعد از ورود این یون ها به صفحات گرافیتی، فرآیند کاهش اتفاق می افتد و یون سولفات بر اساس واکنش



به گازهای SO_2 و O_2 تبدیل می شود. نیروی وارد شده از گازهای SO_2 و O_2 بین صفحات، باعث جداسازی ورقه های گرافیت می شود. در این مرحله صفحات گرافن لایه برداری شده از آند گرافیتی به صورت گرافن کم لایه FLG^3 (گرافن با تعداد لایه های بین ۳ تا ۱۰ لایه [۱۸]) وارد محلول شده [۱۹ و ۲۰] و رنگ محلول سیاه می شود (شکل ۱-ب و ۱-ج) و این تیرگی تا پایان آزمایش حفظ می شود. الکترون های آزاد شده از فرآیند کاهش سولفات روی صفحات گرافنی می نشیند و یون های دو- مثبت کبالت را به دام انداخته و کامپوزیت های گرافن- کبالت روی کاتد تشکیل می شوند. بعد از گذشت ۷۰ دقیقه از آزمایش، به مرور زمان اکثر گرافن هایی که وارد محلول شده اند با کبالت

عنوان نانوکامپوزیت گرافن- کبالت (Gr-Co) و در غیر این- صورت با pH ابتدایی محلول الکترولیت نام گذاری می شوند، به- طور مثال pH=۱۲، نمونه ی تولیدی با pH ابتدایی ۱۲ می باشد. در ادامه نمونه هایی با pH اسیدی (۱، ۳ و ۵)، خنثی (۷) و بازی (۸، ۱۰ و ۱۲) تولید می شوند. برای سنتز از سولفات کبالت هفت آبه $(CoSO_4 \cdot 7H_2O)$ و سدیم هیدروکسید (NaOH) شرکت مرک^۱، آب مقطر دو بار تقطیر، متانول آزمایشگاهی (CH_3OH) ، اسید کلریدریک صنعتی (HCl) دو مولار، فویل گرافیت و نیکل صنعتی استفاده شده است.

۱-۲- تولید نمونه در محیط اسیدی

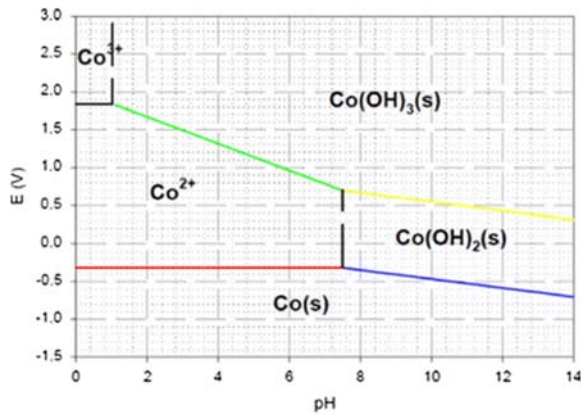
برای تولید pH اسیدی (۱ و ۳) درون محلول سولفات کبالت، هیدروکلریک اسید بر حسب قطره اضافه می شود که مقدار آن در جدول ۱ آورده شده است. در pH های اسیدی روی سطح کاتد، شاخک هایی^۲ در حد فاصل بین کاتد و آند رشد می کنند زیرا به محض اعمال ولتاژ یون های محلول در تماس با سطح کاتد احیا شده و یک لایه ی عاری از بار تشکیل می دهند، سپس به علت چگالی جریان بیشتر در نقاط نوک تیز، احیای یون ها در این نقاط رشد بیشتری خواهد داشت که ادامه ی این روند موجب تشکیل شاخک ها می شود. در نهایت، شاخک ها به سمت آند متمایل شده و از آنجایی که رسانندگی الکتریکی دارند، باید شاخک ها به طور پیوسته قطع شوند. ماده رسوب شده در انتهای آزمایش با استفاده از آهنربا جدا شده و روی هیتر در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد خشک می شود. روند تغییر رنگ محلول در دقیقه های ۰، ۱۰، ۲۰، ۷۰ و ۹۰ از آزمایش در شکل ۱ نشان داده شده است.

علت تغییر رنگ محلول در محیط های اسیدی را بر اساس واکنش های درون محلول این گونه تفسیر می شود که در ابتدای آزمایش هنگامی که نمک سولفات کبالت درون آب ریخته

^۳ Few Layer Graphene (FLG)

^۱ Merck

^۲ Branch



شکل ۳. نمودار پوربه کبالت در محیط‌های آبی [۲۲].

با توجه به اینکه رنگ Co^{2+} صورتی، کبالت جامد خاکستری و هیدروکسید کبالت (III) قهوه‌ای است، بنابراین Co^{2+} در محلول با رسوب‌گذاری روی کاتد با گرفتن الکترون از سطح کاتد منجر به تشکیل کبالت جامد خاکستری رنگ به صورت شاخک می‌شود. به مرور زمان صفحات گرافیتی ورقه-ورقه شده و به صورت FLG جدا شده و با Co^{2+} درون محلول پیوند برقرار می‌کنند و نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی گرافن-کبالت را تشکیل می‌دهند. در جدول ۱ رنگ، نوع و جرم ماده‌ی تولیدی برای نمونه‌های اسیدی آورده شده است.

جدول ۱. رنگ، ماده‌ی سنتز شده و جرم ماده‌ی تولیدی در محیط‌های اسیدی.

نمونه	HCl (0.2 M)	رنگ	ماده‌ی تولیدی	جرم (gr)
pH=۵	۰	صورتی	Gr-Co	۰٫۴۵
pH=۳	۰٫۴ ml	صورتی	Gr-Co	۰٫۱۶
pH=۱	۰٫۷ ml	صورتی تیره	Gr-Co	۰٫۱۰

در بین نمونه‌های اسیدی با مغناطش یکسان، نمونه‌ی ۵ pH به علت تولید جرم ماده‌ی بیشتر نسبت به بقیه مزیت دارد. برای این نمونه، pH محیط در طول آزمایش کاهش یافته و محیط اسیدی‌تر می‌شود که نمودار pH بر حسب زمان در حین تولید نمونه در شکل ۴ نشان داده شده است.

ترکیب شده و روی کاتد می‌نشینند که باعث روشن‌تر شدن رنگ محلول می‌شود (شکل ۱-د). درصد زیادی از صفحات سیاه رنگ گرافن موجود در محلول، با نانوذرات به هم پیوسته^۱ کبالت ترکیب شده و نانوکامپوزیت مغناطیسی گرافن-کبالت تشکیل می‌شود.

میزان لایه‌برداری گرافن از آند گرافیتی به pH محلول وابسته است. هر چه pH اولیه محلول اسیدی‌تر باشد گرافن با صفحات ریزتر، نازک‌تر و کمتری جدا می‌شود [۲۱]. رنگ محلول نمونه‌های اسیدی در انتهای آزمایش و نحوه‌ی جداسازی نانوکامپوزیت گرافن-کبالت از محلول در شکل ۲ نشان داده شده است.



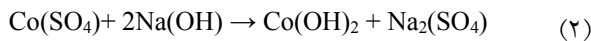
شکل ۲. رنگ محلول در دقایق نهایی آزمایش برای محیط‌های اسیدی و نحوه‌ی جداسازی با استفاده از آهنربا.

در pH های یک و سه، مانند نمونه Gr-Co شاخک‌ها درون محلول روی کاتد مشاهده می‌شوند اما میزان آن نسبت به نمونه Gr-Co کمتر شده و بخارات سولفاتی بسیار شدیدتر است. مغناطش ماده‌ی تولیدی در pH های اسیدی یک و سه همانند نمونه Gr-Co است و می‌توان آن را با استفاده از آهنربا جدا کرد. تولید فازهای مختلف کبالت وابسته به pH محیط است که مغناطیسی بودن نمونه را مشخص می‌کند. می‌توان فاز کبالت تولید شده را با استفاده از نمودار پوربه^۲ کبالت که در شکل ۳ نشان داده شده است [۲۲]، حدس زد. از آنجایی که در کل فرآیند تولید نمونه، بازه‌ی pH از پنج تا یک تغییر می‌کند، امکان تشکیل Co^{2+} کبالت جامد یا هیدروکسید کبالت وجود دارد.

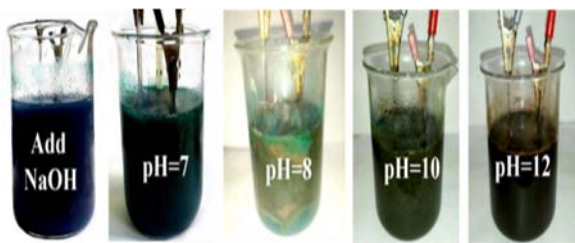
^۲ Pourbaix diagram

^۱ Aggregate

به سرعت به آبی تیره تغییر رنگ می‌دهد. رنگ آبی حاصله را می‌توان بر اساس واکنش جابجایی دوگانه، معادله ۲، به تشکیل یک فاز ناپایدار از هیدروکسید کبالت به نام $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ نسبت داد [۱۵].



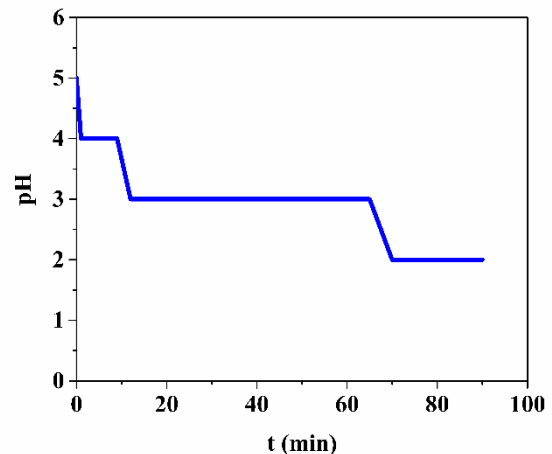
با قرار دادن این محلول در چیدمان آزمایش و اعمال ولتاژ به مدت ۹۰ دقیقه، محلول گرم شده و $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ سبز رنگ تولید می‌شود [۲۳]. در شکل ۵ رنگ محلول بلافاصله بعد از اضافه کردن NaOH به محلول سولفات کبالت و در pH های ۷، ۸، ۱۰ و ۱۲ در دقیقه‌ی ۷۰ آزمایش نشان داده شده است.



شکل ۵. رنگ محلول بلافاصله بعد از اضافه کردن NaOH به محلول سولفات کبالت و در pH های ۷، ۸، ۱۰ و ۱۲ در دقیقه‌ی ۷۰

تفاوت رنگ در محیط اسیدی با محیط خنثی و بازی، شکل ۲ و شکل ۵، نشان‌دهنده‌ی تولید کبالت خالص در محیط‌های اسیدی و تولید هیدروکسید کبالت در محیط‌های بازی و خنثی می‌باشد. در نمونه $\text{pH}=8$ ، هر قسمت از بشر به رنگ‌های متفاوت آبی، سبز و زرد تبدیل شده است در صورتی که در نمونه pHهای ۷، ۱۰ و ۱۲ بعد از اعمال ولتاژ رنگ محلول به صورت یکنواخت و در تمام قسمت بشر سبز رنگ و با گذشت زمان تیره‌تر می‌شوند.

با توجه به نمودار پوربه کبالت (شکل ۳) در pHهای بازی، احتمال تولید سه ماده‌ی کبالت جامد، هیدروکسید کبالت (II) و هیدروکسید کبالت (III) وجود دارد. کبالت جامد مغناطیسی و خاکستری است، در صورتی که هیدروکسید کبالت (II) آبی و هیدروکسید کبالت (III) قهوه‌ای رنگ و غیرمغناطیسی هستند. از آنجایی که ماده‌ی تولیدی غیرمغناطیسی است با مقایسه‌ی رنگ و مغناطش نانوذرات تولید شده با نمودار پوربه،



شکل ۴. نمودار pH بر حسب زمان نمونه (Gr-Co).

کاهش pH محیط در نمونه‌ی Gr-Co ($\text{pH}=5$) را می‌توان این‌گونه تفسیر کرد که در ابتدا لبه‌های ورقه‌های گرافیت در تماس با الکترولیت با یون هیدروکسید (OH^-) پیوند داده و تعداد یون‌های H^+ درون محلول افزایش می‌یابد و pH محلول اسیدی‌تر (عدد چهار) می‌شود. بعد از گذشت ۱۰ دقیقه که گرافن با تعداد باندهای آزاد بیشتری وارد واکنش شده و OH^- با صفحات گرافن پیوند داده و گروه‌های کربونیل (دارای پیوند C=O) و کربوکسیل (دارای پیوند C-OH و C=O) را در لبه‌های صفحه گرافن و گروه‌های اپوکسی (دارای پیوند C-O) و هیدروکسیل (دارای پیوند C-OH) را روی صفحه گرافن ایجاد می‌کند که این پیوندها در شکل FTIR مشاهده می‌شود. در نتیجه pH محلول به عدد سه کاهش می‌یابد. در زمان ۶۰ الی ۷۰ دقیقه‌ی آزمایش، محیط اسیدی درون محلول باعث کاهش درصدی از پیوندهای روی صفحه گرافن (گروه‌های عاملی هیدروکسیل و اپوکسی) می‌شود. صفحات گرافن که با توجه به واکنش ۱ دارای بار منفی شده، با کبالت‌های دو بار مثبت درون محلول واکنش می‌دهند و کاهش الکترون درون محلول باعث کاهش pH محلول از سه به دو می‌شود و تا آخر آزمایش pH محلول دو باقی می‌ماند.

۲-۲- تولید نمونه در محیط بازی و خنثی

برای تولید نمونه در pHهای بازی و خنثی درون محلول سولفات کبالت، نمک سدیم هیدروکسید اضافه می‌شود که مقدار آن در جدول ۲ آورده شده است. با اضافه کردن NaOH، محلول

نتیجه به مرور، pH محلول کاهش می‌یابد و محیط اسیدی‌تر می‌شود. در pHهای ۸ و ۱۰ نیز همین اتفاق می‌افتد و مقدار تولید OH^- با عناصر کبالت درون محلول برابر نیست و دوباره pH محلول کاهش می‌یابد اما در $\text{pH}=12$ میزان هیدروکسید وارد شده تمام کبالت‌های درون محلول را هیدروکسید می‌کند که باعث می‌شود نرخ تولید یون هیدروژن و هیدروکسید با هم برابر شده و به همین دلیل pH محلول تغییر نمی‌کند.

۳-۲ - انتخاب نمونه بهینه

به علت غیرمغناطیسی بودن نمونه‌های تولید شده در pH خنثی و بازی، نمونه‌ی بهینه از محیط اسیدی انتخاب می‌شود. از سوی دیگر مغناطش نمونه‌های اسیدی یکسان است، نمونه‌ای که مقدار بیشتری نانوکامپوزیت گرافن- کبالت تولید کند، به عنوان نمونه‌ی بهینه انتخاب می‌شود. در pHهای اسیدی هر چه محیط اسیدی‌تر می‌شود لایه‌ی یکنواخت و منسجمی روی کاتد تشکیل شده و از مقدار ماده‌ی پودری کم می‌شود. از سوی دیگر با کاهش pH جدا شدن صفحات گرافن از آند گرافیتی کمتر شده و مقدار ماده‌ی پودری کمتری به علت کنده شدن کمتر گرافن، تولید می‌شود. بنابراین نمونه‌های خنثی و بازی به علت مغناطش پایین و نمونه‌های اسیدی ۱ و ۳ به علت کاهش میزان ماده‌ی تولیدی، مطلوب نمی‌باشد و pH بهینه، pH طبیعی محلول، $\text{pH}=5$ ، شناخته شده است که در ادامه به تحلیل نمونه‌ی بهینه پرداخته می‌شود.

۳- مشخصه‌یابی نمونه گرافن- کبالت

ساختار بلوری نانوکامپوزیت گرافن- کبالت (Gr-Co) توسط پراش پرتو ایکس (XRD)، نوع پیوندها و گروه‌های عاملی نمونه با کمک طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR)، مورفولوژی سطح به وسیله تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (SEM) و خواص مغناطیسی نمونه از طریق منحنی پسماند مغناطیسی (VSM) بررسی شده است.

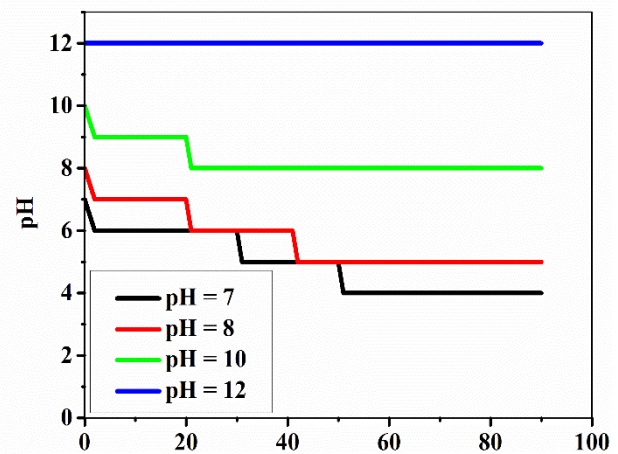
جهت آنالیز فازی، الگوی پراش پرتو ایکس با فیلامان

هیدروکسید کبالت (II) و (III) در pHهای خنثی و بازی تولید شده است که در جدول ۲، رنگ و فاز کبالت تولید شده برای نمونه‌های خنثی و بازی آورده شده است.

جدول ۲. مقایسه‌ی ماده سنتز شده در محیط‌های خنثی و بازی.

نمونه	NaOH	رنگ	ماده‌ی تولیدی
pH=7	۱٫۴ gr	سبز	Gr- α - Co(OH) ₂
pH=8	۱٫۵ gr	سبز، گلبهی	Gr- α,β - Co(OH) ₂
pH=10	۱٫۶ gr	سبز، قهوه‌ای	Gr- α - Co(OH) ₂ , Co(OH) ₃
pH=12	۱٫۷ gr	قهوه‌ای	Gr-Co(OH) ₃

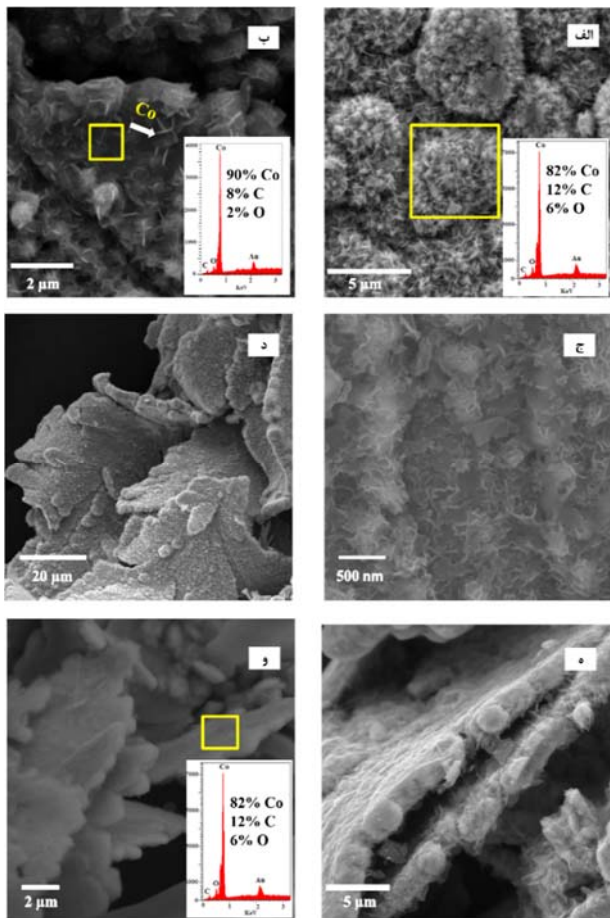
در طی روند آزمایش‌ها در pHهای ۷، ۸ و ۱۰ مشاهده می‌شود که در حین آزمایش pH نمونه کاهش می‌یابد اما در نمونه ۱۲ کاهش pH اتفاق نمی‌افتد. نمودار pH بر حسب زمان برای محیط‌های بازی و خنثی در شکل ۶ آورده شده است.



شکل ۶. نمودار pH نمونه‌های بازی و خنثی در حین تولید.

علت این تغییر pH این است که با افزودن ۱٫۳ گرم سدیم هیدروکسید در $\text{pH}=7$ یون هیدروکسید موجود درون محلول افزایش می‌یابد و درصدی از کبالت‌ها را به هیدروکسید کبالت تبدیل می‌کند اما این مقدار از هیدروکسید نمی‌تواند تمامی کبالت‌ها را به هیدروکسید کبالت تبدیل کرده و بقیه عناصر کبالت با استفاده از هیدروکسید تولید شده از تجزیه آب به هیدروکسید و درصد کمی به اکسید کبالت تبدیل می‌شوند در

این نمونه در شکل ۸ نشان داده شده است.

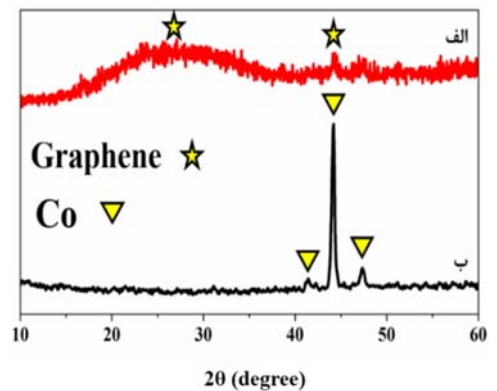


شکل ۸. تصویر SEM و EDX گرفته شده از نمونه Gr-Co در شکل های الف و ب ذرات کروی کبالت پولکی، مشاهده می شود. (ج) نشان دهندهی تشکیل گرافن کم لایه پوسته شده است. تصاویر (د، ه، و) نیز نشان دهندهی تشکیل نانوکامپوزیت یکنواخت Gr-Co می باشد.

در شکل ۸-الف و ۸-ب، پولک های کبالت در تمام سطح نمونه دیده می شود که EDX گرفته شده از پولک ها در مناطق مشخص شده با کادر زرد رنگ نشان می دهد که این قسمت متشکل از درصد زیادی کبالت است [۹ و ۲۴]. شکل ۸-ج نشان دهندهی تشکیل گرافن کم لایه متورق شده می باشد. نانوکامپوزیت کبالت در شکل ۸-د روی صفحات گرافن پراکنده شده اند و شکل ۸-ه و شکل ۸-و بزرگنمایی پنج و دو میکرومتر از شکل ۸-د می باشد. با توجه به EDX گرفته شده از ذرات

صورتی که ماده از بلورینگی کمی برخوردار باشد و یا مانند گرافن تک لایه یا کم لایه باشد تپه های مواد آمورف در طیف XRD با گام اشعه بالا مشاهده نمی شود و باید بار دیگر با کم کردن زاویهی چرخش در اندازه گیری پراش اشعه ایکس طیف مربوط به مواد آمورف و کم لایه را مشاهده کرد.

مس $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$ از نمونه گرفته شد. تصویر XRD از نمونه Gr-Co یک بار با گام اشعه پایین^۱ برای مشاهده تپهی گرافن با بلورینگی کم (شکل ۷-الف) و بار دیگر با گام اشعه بالا برای مشاهدهی ذرات بلوری کبالت با بلورینگی بالا (شکل ۷-ب) گرفته شده است زیرا با کم شدن لایه های گرافن و نزدیک شدن به گرافن تک لایه بلورینگی به شدت کم شده و الگوی پراش اشعه ایکس گرافن به صورت تپه آمورف نمایان می شود. برای مشاهده تپه آمورف گرافن لازم است آنالیز XRD با گام اشعه پایین گرفته شود. تپه گرافن در تشخیص پیک های کبالت اخلاص ایجاد می کند به همین علت برای مشاهدهی نانوذرات کبالت با بلورینگی زیاد لازم است دوباره آنالیز XRD با گام اشعه بالا گرفته شود.



شکل ۷. تصویر XRD از نمونه Gr-Co با گام اشعه پایین (الف) و با گام اشعه بالا (ب).

همان طور که در شکل ۷ مشاهده می شود الگوی پراش شامل دو پیک پهن در ۲۵ و ۴۴ درجه مربوط به صفحات گرافن است و پیک های ۴۱، ۴۴ و ۴۷ درجه مربوط به کبالت خالص (Co) با شماره کارت ۰۰-۰۰۱-۱۲۵۹ می باشد. نتایج حاصل از XRD برای بررسی فازهای تشکیل دهنده و اندازهی نانوبلورک ها نشان دهنده تشکیل نانوکامپوزیت گرافن-کبالت می باشد.

برای اطلاع دقیق از مورفولوژی سطح نمونه و نحوهی پراکندگی نانوذرات کبالت روی صفحات گرافن، تصاویر EMS

^۱ منظور از گام اشعه بالا و پایین میزان زاویه چرخش و استپ های حرکت داده شده در اندازه گیری و پراش اشعه ایکس (XRD) است. در صورتی که مواد از بلورینگی بالایی برخوردار باشند هنگامی که زوایای چرخش XRD بزرگ باشد پیک های ماده در طیف نهایی XRD مشاهده می شود اما در

در طیف FTIR مرجع [۲۷] در نانوصفحات گرافن گزارش شده است.

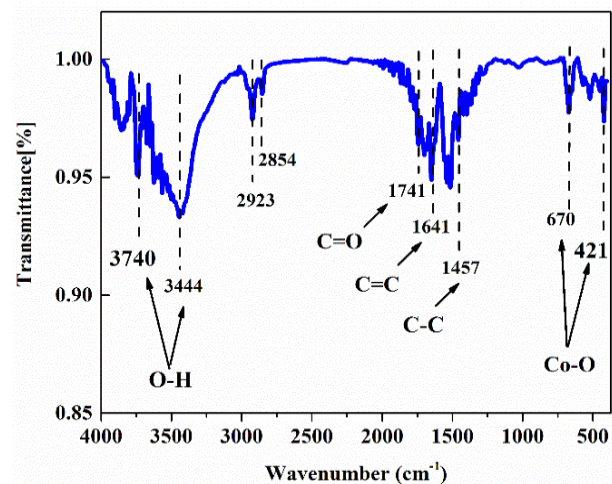
پیک‌های در محدوده ۳۴۰۰-۳۶۰۰ بر سانتی‌متر به علت ارتعاش کششی O-H از لایه هیدروکسید فلزی متصل به هیدروژن و مولکول‌های آب بین‌لایه‌ای ناشی از خمش مولکولی آب جذب شده در نانو ذرات کبالت است. پیک در ۴۲۱ و ۶۷۰ بر سانتی‌متر متناظر با ارتعاش‌های کششی به واسطه واکنش بین اکسیژن و کاتیون‌های موجود در مکان‌های هشت وجهی است که وجود درصد بسیار کمی اکسید کبالت را در کامپوزیت تایید می‌کند [۲۸].

برای مطالعه رفتار مغناطیسی نانوکامپوزیت Gr-Co از مغناطیس‌سنج ارتعاشی، VSM، استفاده شده است. منحنی پسماند مغناطیسی و بزرگنمایی مرکز منحنی برای مشاهده مقدار پسماند و وادارندگی نمونه در شکل ۹ نشان داده شده است.

با توجه به نمودار پسماند مغناطیسی نانوکامپوزیت‌های Gr-Co فرومغناطیسی با مغناطش اشباع (Ms) ۱۱۹ emu/g، پسماند مغناطیسی (Mr) ۶/۸ emu/g، میدان وادارندگی (Hc) ۱۱۷ اورستد، نسبت مربعیت (Mr/Ms) ۰/۰۵۷ و پذیرفتاری مغناطیسی (χ) ۰/۰۴۵ اندازه‌گیری شده است. لازم به ذکر است مغناطش اشباع کبالت حجمی حدود ۱۶۸ emu/g گزارش شده است [۲۹ و ۳۰]. مغناطش نانوکامپوزیت‌های تولید شده از کبالت حجمی کم‌تر است زیرا وجود صفحات غیرمغناطیسی گرافن، مغناطش را کاهش می‌دهد [۳۱] و این موضوع تصدیقی بر تولید کبالت خالص و گرافن است که SEM، XRD و EDX ارایه شده دلیلی بر صحت این موضوع می‌باشد. عدد مغناطش اشباع گزارش شده در این پژوهش نسبت به مقالات گزارش شده گرافن‌های مغناطیسی، بسیار بالاتر می‌باشد [۹].

کروی درصد بسیار زیادی از این نقاط عنصر کبالت هستند. صفحات برگ‌مانند شکل ۸- و متشکل از ۵۰ درصد کربن، ۱۶ درصد اکسیژن و ۳۴ درصد کبالت، نشان‌دهنده تولید کامپوزیت یکنواخت Gr-Co به همراه میزان کمی اکسید گرافن و اکسید کبالت می‌باشد. با افزایش کبالت از میزان کربن و اکسیژن کم می‌شود. علاوه بر آن در جایی که کربن افزایش می‌یابد میزان اکسیژن هم زیاد می‌شود. در واقع افزایش و کاهش اکسیژن متناسب با زیاد و کم شدن کربن است که مبنی بر تشکیل درصد کمی اکسید گرافن می‌باشد که پیوندهای C=O و C-O در طیف FTIR (شکل ۹) تاییدکننده آن است.

برای تشخیص پیوندهای آلی موجود در نانوکامپوزیت تولید شده از طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR) استفاده شد که نمودار آن در شکل نشان داده شده است.

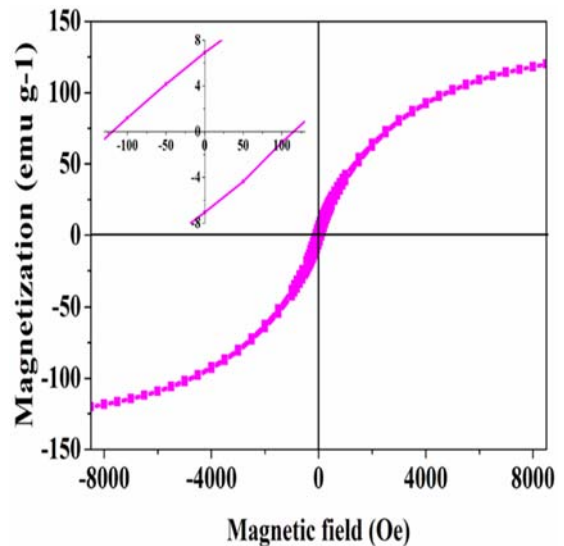


شکل ۹. طیف FTIR نمونه Gr-Co

پیک مشاهده شده در ۱۷۴۱ و ۱۶۴۱ بر سانتی‌متر به ترتیب مربوط به گروه کربوکسیل C=O و ارتعاشات کششی پیوند C=C در کربن SP² است. پیک دیده شده در ۱۴۵۷ بر سانتی‌متر مربوط به پیوند کووالانسی C-C است که به دلیل شکستگی در لبه‌های ورقه گرافیتی به وجود آمده است [۲۵ و ۲۶]. زوج پیک کوچک مشاهده شده در ۲۹۲۳ و ۲۸۵۴ بر سانتی‌متر به علت کشش متقارن و نامتقارن CH₂ است. این دو پیک

منابع

1. A. García-Gómez, S. Eugénio, R.G. Duarte, T.M. Silva, M.J. Carmezim, M.F. Montemor, Electrodeposited reduced-graphene oxide/cobalt oxide electrodes for charge storage applications, *Appl. Surf. Sci.* 382 (2016) 34–40.
2. K. Yang, L. Feng, X. Shi, Z. Liu, Nano-graphene in biomedicine: theranostic applications, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 530–547.
3. B. Li, H. Cao, J. Yin, Y.A. Wu, J.H. Warner, Synthesis and separation of dyes via Ni@ reduced graphene oxide nanostructures, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 1876–1883.
4. X. Yang, X. Zhang, Y. Ma, Y. Huang, Y. Wang, Y. Chen, Superparamagnetic graphene oxide-Fe₃O₄nanoparticles hybrid for controlled targeted drug carriers, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 2710–2714.
5. C. Liu, F. Su, J. Liang, Producing cobalt-graphene composite coating by pulse electrodeposition with excellent wear and corrosion resistance, *Appl. Surf. Sci.* 351 (2015) 889–896.
6. Z. Yang, C. Lei, X. Sun, Y. Zhou, Y. Liu, Enhanced GMI effect in tortuous-shaped Co-based amorphous ribbons coated with graphene, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 27 (2016) 3493–3498.
7. A.N. Naveen, S. Selladurai, Novel low temperature synthesis and electrochemical characterization of mesoporous nickel cobaltite-reduced graphene oxide (RGO) composite for supercapacitor application, *Electrochim. Acta.* 173 (2015) 290–301.
8. N. Danesh, M. Hosseini, M. Ghorbani, A. Marjani, Fabrication, characterization and physical properties of a novel magnetite graphene oxide/Lauric acid nanoparticles modified by ethylenediaminetetraacetic acid and its applications as an adsorbent for the removal of Pb (II) ions, *Synth. Met.* 220 (2016) 508–523.
9. K.-Y.A. Lin, F.-K. Hsu, W.-D. Lee, V.A. Online, Magnetic cobalt-graphene nanocomposite derived from self-assembly of MOFs with graphene oxide as an activator for peroxymonosulfate, *J. Mater. Chem. A.* 3 (2015) 9480–9490.
10. X. Ma, H. Tao, K. Yang, L. Feng, L. Cheng, X. Shi, Y. Li, L. Guo, Z. Liu, A functionalized graphene oxide-iron oxide nanocomposite for magnetically targeted drug delivery, photothermal therapy, and magnetic resonance imaging, *Nano Res.* 5 (2012) 199–212.
11. M. Ghorbani, M. Chamsaz, M. Aghamohammadhasan, A. Shams, Ultrasonic assisted magnetic dispersive solid phase microextraction for pre concentration of serotonin-norepinephrine reuptake inhibitor drugs, *Anal. Biochem.* 551 (2018) 7–18.



شکل ۹. منحنی پسماند مغناطیسی نمونه Gr-Ni.

۴- نتیجه گیری

در این مقاله تاثیر pH بر مغناطش و فاز کبالت در نانو- کامپوزیت گرافن پوسته شده- کبالت (Co-EG) به روش رسوب دهی الکتروشیمیایی بررسی شده است. در pHهای خنثی و بازی، هیدروکسید کبالت تولید می شود که باعث کاهش شدید مغناطش ماده می شود. اما در pHهای اسیدی به علت تولید کبالت خالص، ماده ی تولیدی از مغناطش بالایی برخوردار است. در بین pHهای اسیدی، pH طبیعی محلول (pH=۵) به علت جرم تولیدی بیشتر و مغناطش بالا به عنوان pH بهینه انتخاب شده است.

نانوکامپوزیت گرافن- کبالت تولید شده با مغناطش بالای ۱۱۹ emu/g، دارای مورفولوژی سطحی یکنواخت می باشد که ذرات کبالت با بلورینگی بالا با اندازه ای نانومتری روی گرافن کم لایه پخش شده اند. با توجه به نتایج حاصل می توان از این نانوکامپوزیت به عنوان آند برای باتری های لیتیومی، ابرخازن ها، حسگرهای زیستی، دارورسانی هدفمند و جاذب در حذف آلاینده های آبی استفاده کرد.

- cobalt (II)-EDTA complex by photocatalysis and H₂O₂/UV-C. Application to nuclear wastes containing ⁶⁰Co, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 303 (2015) 131-137.
23. X. Mu, B. Yuan, Y. Pan, X. Feng, L. Duan, R. Zong, Y. Hu, A single α -cobalt hydroxide/sodium alginate bilayer layer-by-layer assembly for conferring flame retardancy to flexible polyurethane foams, *Mater. Chem. Phys.* 191 (2017) 52-61.
 24. S. Premlatha, P. Sivasakthi, G.N.K.R. Bapu, Electrodeposition of a 3D hierarchical porous flower-like cobalt-MWCNT nanocomposite electrode for non-enzymatic glucose sensing, *RSC Adv.* 5 (2015) 74374-74380.
 25. M.M. Shahid, P. Rameshkumar, W.J. Basirun, J.C. Juan, N.M. Huang, Cobalt oxide nanocubes interleaved reduced graphene oxide as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction in alkaline medium, *Electrochim. Acta.* 237 (2017) 61-68.
 26. K. Kakati, G. Pugazhenthii, P.K. Iyer, Effect of organomodified Ni-Al layered double hydroxide (LDH) on the properties of polypropylene (PP)/LDH nanocomposites, *Int. J. Polym. Mater.* 61 (2012) 931-948.
 27. A.N. Naveen, P. Manimaran, S. Selladurai, Cobalt oxide (Co₃O₄)/graphene nanosheets (GNS) composite prepared by novel route for supercapacitor application, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 26 (2015) 8988-9000.
 28. J. Jansson, M. Skoglundh, E. Fridell, P. Thormählen, A mechanistic study of low temperature CO oxidation over cobalt oxide, *Top. Catal.* 16 (2001) 385-389.
 29. X. Dong, M. Qi, Y. Tong, F. Ye, Solvothermal synthesis of single-crystalline hexagonal cobalt nanofibers with high coercivity, *Mater. Lett.* 128 (2014) 39-41.
 30. B.M. Moskowitz, Hitchhiker's guide to magnetism, in: *Environ. Magn. Work., Inst. for Rock Magnetism Univ. of Minn., Minneapolis, Minn, 1991: p. 48.*
 31. L. Zhang, A. Manthiram, Experimental study of ferromagnetic chains composed of nanosize Fe spheres, *Phys. Rev. B.* 54 (1996) 3462.
 12. X. Fan, G. Jiao, W. Zhao, P. Jin, X. Li, Magnetic Fe₃O₄-graphene composites as targeted drug nanocarriers for pH-activated release, *Nanoscale.* 5 (2013) 1143-1152.
 13. S.R. Gawali, S. Pandit, J. Pant, S.A. Makhlof, Magnetic properties of Co₃O₄ nanoparticles, *J. Magn. Mater.* 246 (2002) 184-190.
 14. M.S.A. Bhuyan, M.N. Uddin, M.M. Islam, F.A. Bipasha, S.S. Hossain, Synthesis of graphene, *Int. Nano Lett.* 6 (2016) 65-83.
 15. D. Cao, H. Li, Z. Wang, J. Wei, J. Wang, Q. Liu, Synthesis, nanostructure and magnetic properties of FeCo-reduced graphene oxide composite films by one-step electrodeposition, *Thin Solid Films.* 597 (2015) 1-6.
 16. X. Xing, R. Liu, S. Liu, S. Xiao, Y. Xu, C. Wang, D. Wu, Surfactant-assisted hydrothermal synthesis of cobalt oxide/nitrogen-doped graphene framework for enhanced anodic performance in lithium ion batteries, *Electrochim. Acta.* 194 (2016) 310-316.
 17. T.M. McCoy, P. Brown, J. Eastoe, R.F. Tabor, Noncovalent magnetic control and reversible recovery of graphene oxide using iron oxide and magnetic surfactants, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7 (2015) 2124-2133.
 18. B. Partoens, F.M. Peeters, From graphene to graphite: Electronic structure around the K point, *Phys. Rev. B.* 74 (2006) 75404.
 19. K. Parvez, Z.-S. Wu, R. Li, X. Liu, R. Graf, X. Feng, K. Müllen, Exfoliation of graphite into graphene in aqueous solutions of inorganic salts, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 6083-6091.
 20. K. Parvez, R. Li, S.R. Puniredd, Y. Hernandez, F. Hinkel, S. Wang, X. Feng, K. Müllen, Electrochemically exfoliated graphene as solution-processable, highly conductive electrodes for organic electronics, *ACS Nano.* 7 (2013) 3598-3606.
 21. C. Bosch-Navarro, E. Coronado, C. Martí-Gastaldo, J.F. Sánchez-Royo, M.G. Gómez, Influence of the pH on the synthesis of reduced graphene oxide under hydrothermal conditions, *Nanoscale.* 4 (2012) 3977-3982.
 22. K. Rekab, C. Lepeyre, F. Goettmann, M. Dunand, C. Guillard, J.-M. Herrmann, Degradation of a