



ساخت و شناسایی خواص نانوکامپوزیت گرافن اکسید کاهش یافته / مگنتیت

کامران حیدریان^۱ | محمد الماسی کاشی^{۱،۲} | نفیسه شریفی^{۱،۲*}

^۱ پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران
^۲ دانشکده فیزیک، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

چکیده: در این مقاله ابتدا گرافن اکسید با استفاده از روش هامر ساخته شد سپس یک روش کارآمد برای ساخت نانو کامپوزیت گرافن اکسید کاهش یافته/ مگنتیت ارائه شده است. با استفاده از آنالیزهای XRD، VSM، FT-IR و SEM خواص و ویژگی‌های نانو کامپوزیت گرافن اکسید کاهش یافته/ مگنتیت مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر SEM نشان داد که نانو ذرات مگنتیت به خوبی بر روی صفحات گرافن قرار گرفته‌اند. با استفاده از تصاویر SEM میانگین سایز نانو ذرات مگنتیت بر روی صفحات گرافنی برابر با مقدار 22 ± 5 نانومتر محاسبه شد. نتایج VSM نشان داد که باوجود گرافن، نانو ذرات مگنتیت در نانو کامپوزیت گرافن اکسید کاهش یافته/ مگنتیت تأثیر زیادی روی خواص مغناطیسی نانو ذرات مگنتیت ایجاد نکرده است؛ که نشان دهنده مزیت این نانو کامپوزیت جهت استفاده‌های مغناطیسی است. برای بررسی سنیتیک انتقال الکترون در نانو کامپوزیت ساخته شده آنالیز ولتامتری چرخه‌ای به عمل آمد. بررسی‌های ولتامتری چرخه‌ای نیز نشان داد که با تثبیت نانو ذرات مگنتیت بر روی بستر گرافنی میزان جریان اکسایش-کاهش نسبت به گرافن اکسید کاهش یافته به میزان قابل توجهی افزایش پیدا کرده است که می‌تواند در ویژگی حسگری نانو کامپوزیت گرافن اکسید کاهش یافته/ مگنتیت کارآمد باشد.

واژگان کلیدی: گرافن اکسید، نانو کامپوزیت، نانو ذرات مگنتیت

sharifi@kashanu.ac.ir

این تک صفحه‌ی مسطح متشکل از اتم‌های کربن با پیوند sp^2 یکی از جدیدترین و کاربردی‌ترین مواد در عرصه‌های مختلف است که می‌توان با ساخت ترکیبات جدید از این ماده، کارایی‌های گوناگون از آن را عرضه کرد [۳ و ۴]. روش‌های تولید گرافن شامل رسوب دهی شیمیایی بخار (CVD)، لایه لایه کردن میکرو مکانیکی گرافیت، رشد هم‌بافت روی سطوح عایق الکتریکی، ایجاد سوسپانسیون‌های کلوئیدی است [۵].

یکی از مشتقات پرکاربرد گرافن، گرافن اکسید و گرافن اکسید کاهش یافته هستند، زیرا وجود ترکیبات هیدروکسیل و کربوکسیل در آن‌ها می‌تواند به عنوان بستری برای دیگر مواد جهت ساخت نانو کامپوزیت‌ها کارآمد باشد [۶]. گرافن اکسید به‌طور طبیعی

۱- مقدمه

امروزه فناوری نانو به یکی از گرایش‌های مهم تحقیقاتی در دانش مواد تبدیل شده است. نانو مواد (نانو ذرات اندازه‌ی ۱ تا ۱۰۰ نانومتر) به دلیل اندازه کوچکشان خواص فیزیکی، شیمیایی، نوری، الکتریکی، کاتالیزوری، حرارتی و مغناطیسی منحصر به فردی از خود نشان می‌دهند [۱]. در این میان گرافن به‌عنوان جدیدترین عضو خانواده‌ی مواد کربنی دارای خواص و ویژگی‌های قابل توجهی همچون خاصیت رسانندگی حرارتی، الکتریکی، مدول یانگ بالا، مقاومت بالا در برابر شکست، مساحت سطحی ویژه بالا، اثر کوآتومی هال است [۲].

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و تجهیزات

در این کار از مواد آزمایشگاهی شرکت مرک شامل پودر گرافیت، سولفوریک اسید، هیدروژن پراکسید، $(\text{Fe}_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ ، $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ ، $(\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6)$ و پتاسیم پرمنگنات استفاده شد. برای محلول سازی مواد از آب دوبار پون زدایی شده استفاده گردید. برای بررسی های FT-IR از دستگاه Vector 22- Bruker استفاده شد. در قسمت XRD از دستگاه ZEISS SUPRA 40VP ساخت آلمان استفاده شد. برای بررسی ویژگی مغناطیسی از دستگاه مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی شرکت مغناطیس دقیق کویر ساخت کاشان، ایران استفاده گردید. برای بررسی های برای بخش الکترو شیمی از دستگاه پتانسیواستات- گالوانواستات، SAMA500 ساخت اصفهان، ایران استفاده شد.

۲-۲- ساخت گرافن اکسید

گرافن اکسید از روش اصلاح شدهی هامر ساخت شد. یک گرم پودر گرافیت را با نیم گرم سیدیم نیترات به بالونی که حاوی ۲۳ میلی لیتر سولفوریک اسید بود اضافه کرده و با سرعت ثابت با همزن مغناطیسی به مدت ۴ ساعت به هم زده شد. سپس ۳ گرم پرمنگنات پتاسیم کم کم و با دقت اضافه شد. در این مدت بشر در حمام یخ و دمای زیر ۲۰ درجه سانتی گراد نگهداشته شد. سپس دما تا ۳۵ درجه برای ۲ ساعت افزایش یافت تا رنگ خاکستری پدید آمد. در ادامه به مدت ۲ ساعت در دمای ۹۸ درجه سانتی گراد ثابت نگهداشته شد. سپس ۱۰۰ میلی لیتر محلول هیدروژن پراکسید ۳۷٪ به آرامی افزوده شده و تحت هم زدن ثابت به مدت ۱ ساعت قرار گرفت. در مرحله آخر ۱۰ میلی لیتر آب دو بار یون زدایی شده به محلول نهایی اضافه شد و به مدت ۱ ساعت به صورت ثابت هم زده شد. در نهایت مخلوط ۲ بار با هیدروکلریک اسید ۱۰٪ به مدت ۲۰ دقیقه و در ۶۰۰۰ دور سانتیفریوژ شد. سپس دو بار با اتانول به مدت ۱۰ دقیقه و در ۷۰۰۰ دور سانتیفریوژ شد. و پنج بار آب یون زدایی شده هر بار به مدت ۵ دقیقه و در ۹۰۰۰ دور سانتیفریوژ شد و شست و شو داده

وجود ندارد و یک نوع ابرملکول غیر استوکیومتری است که از نظر شیمیایی ناپایدار است و در شرایط محیطی جاذب رطوبت است. گرافن اکسید عایق الکتریکی است و پس از کاهش، رسانایی الکتریکی می شود. تا به امروز گرافن اکسید از روش های برودی، استود نمایر، هامر و تور ساخته شده است [۷-۱۰]. امروزه روش اصلاح شدهی هامر متداول ترین دستورالعمل مورد استفاده جهت تولید گرافن اکسید است. کاهش گرافن اکسید روشی برای حذف گروه های عاملی اکسیژنی و ترمیم بیشتر اتصالات غیر کوالانسی است.

عموماً نانو ذرات مغناطیسی حاوی عناصر مغناطیسی مانند آهن، کبالت، نیکل و ترکیبات شیمیایی آنها هستند. در بین انواع نانو ذرات مغناطیسی، نانو ذرات اکسید آهن به ویژه نانو ذرات سوپر پارامغناطیسی بیشترین کاربرد را در زمینه های مختلف داشته اند که به دلیل انطباق پذیری زیستی خوب و عدم حفظ مغناطیس باقیمانده، بعد از حذف میدان مغناطیسی خارجی، آنها بوده است [۱۱ و ۱۲]. در بین انواع نانو ذرات، ذرات مغناطیسی به دلیل جداسازی آسان با یک میدان مغناطیسی خارجی و ظرفیت بالای آنها برای استفاده در زمینه های گوناگون مانند تولید مواد پیشرفته، پزشکی، شیوه های تشخیص، انرژی و مواد غذایی، بیشترین توجه را به خود جلب کرده اند. اکسیدهای آهن به دلیل داشتن خواصی مانند غیر سمی بودن، پایداری شیمیایی، خواص مغناطیسی و قیمت پایین مورد توجه قرار دارند [۱۳]. در این بین، مگنتیت به دلیل داشتن خواص فری مغناطیسی از جمله موادی است که حجم زیادی از مطالعات و بررسی ها بر روی آنها معطوف شده است. مگنتیت از دسته فریت- های مغناطیسی است که دارای ساختار اسپینل است.

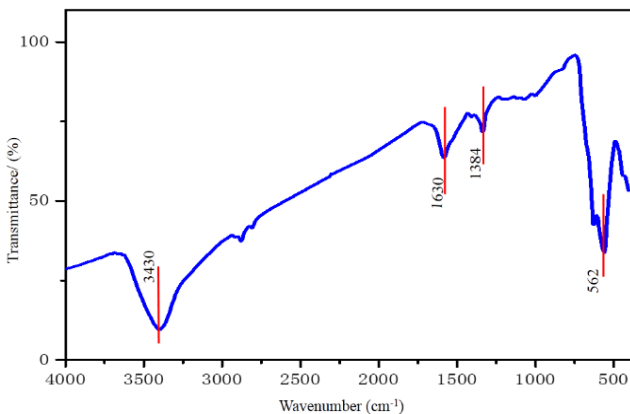
استفاده از نانو ذرات فلزی بر روی بستر گرافن اکسید کاهش یافته باعث افزایش کارایی و بازده نانو ذرات و گرافن اکسید کاهش یافته می شود [۱۴]. نانو ذرات مگنتیت دارای کاربردهای فراوانی از جمله درمان سرطان با روش های پرتومی [۱۵]، جداسازی سلول ها و ماکروملکول ها و تخلیص سلولی، انتقال هدفمند ترکیب مورد نظر از جمله ژن، دارو، سلول بنیادی، پروتئین و آنتی بادی به بافت و سلول هدف، تصویربرداری بر پایه رزونانس مغناطیسی و کاربرد در زیست حسگرها هستند. بنابراین تثبیت نانو ذرات مگنتیت بر روی بستر گرافن می تواند میزان کارایی و بازده آن را افزایش دهد.

مولار اضافه شد و به مدت ۳۵ دقیقه تحت هم زدن ثابت قرار گرفت. بعد از آن تحت جریان گاز آرگون به مدت ۳۰ دقیقه سوسپانسیون اکسیژن زدایی شد و ۲/۵ میلی لیتر محلول نمک‌های آهن [شامل ۰/۰۰۴ گرم نترات آهن (III) و ۰/۰۰۸۵ گرم کلرید آهن (II)] به آن اضافه شد و سپس در حال هم زدن، تحت گاز آرگون به مدت ۴۰ دقیقه برای بار دوم اکسیژن زدایی شد سپس ۵ میلی لیتر آمونیاک ۱/۵ مولار به آن اضافه شد و تحت دمای ۸۵ درجه به مدت ۲ ساعت روی همزن مغناطیسی به صورت ثابت هم زده شد. در نهایت مخلوط چند بار سانتریفیوژ و با اتانول و آب دو بار یونیزه شست‌وشو داده شد و به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد در آون خشک شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز FT-IR

برای بررسی وجود ترکیبات آلی همچون کربن در نانوکامپوزیت تهیه شده استفاده از طیف مادون قرمز یک روش سریع و کیفی است. در شکل ۳ طیف FT-IR مربوط به نانوکامپوزیت گرافن اکسید کاهش یافته / مگنتیت بزرگترین قله با طول موج ۳۴۳۰ مشاهده می‌شود که مربوط به ارتعاشات کششی O-H است. هر کدام از طول موج‌های ۱۶۳۰، ۱۳۸۴ و ۵۶۲ ناشی از پیوندهای C=C، C-O و Fe-O است. وجود این پیوندها عناصر کربن، اکسیژن و آهن را نشان می‌دهد که خود تأییدی بر تشکیل نانوکامپوزیت گرافن اکسید کاهش یافته / مگنتیت است.

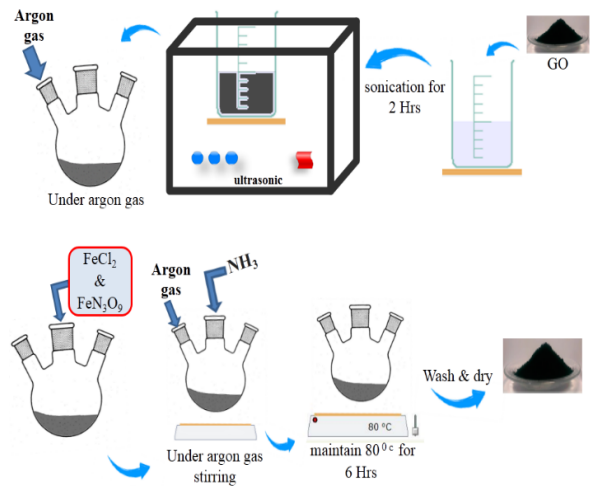


شکل ۳: طیف FT-IR مربوط به نانوکامپوزیت گرافن اکسید کاهش یافته / مگنتیت.

شد تا محلول به pH طبیعی برسد. و سپس به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد در آون خشک شد.



شکل ۱: طرح‌واره‌ای از ساخت گرافن اکسید.

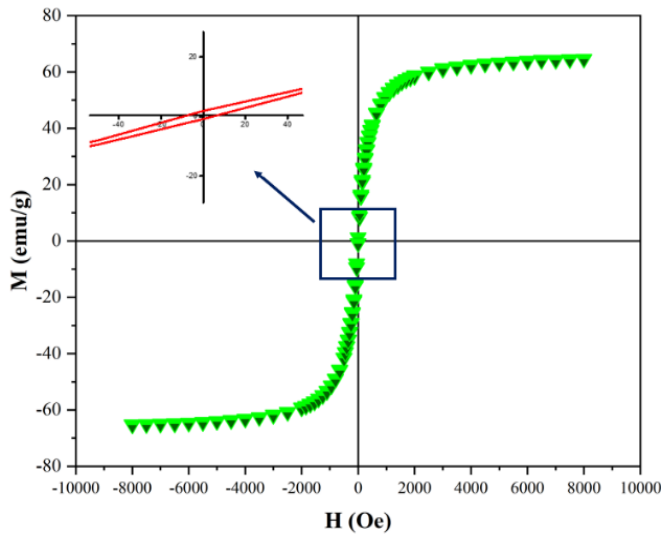


شکل ۲: طرح‌واره‌ای از ساخت نانوکامپوزیت گرافن اکسید کاهش یافته / مگنتیت.

۳-۲- ساخت نانوکامپوزیت گرافن اکسید کاهش یافته / مگنتیت

به منظور ساخت نانوکامپوزیت گرافن اکسید کاهش یافته / مگنتیت، ۰/۰۱۵ گرم گرافن اکسید در ۱۰ میلی لیتر آب دو بار یون زدایی شده تحت امواج فراصوت به مدت ۲ ساعت به صورت کامل پخش شد. سپس به سوسپانسیون حاصل ۱ میلی لیتر سدیم هیدروکسید ۱/۵

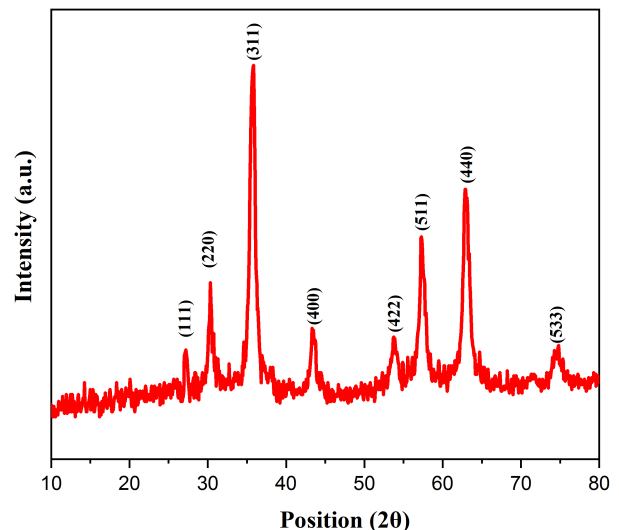
۳-۲- آنالیز XRD و VSM



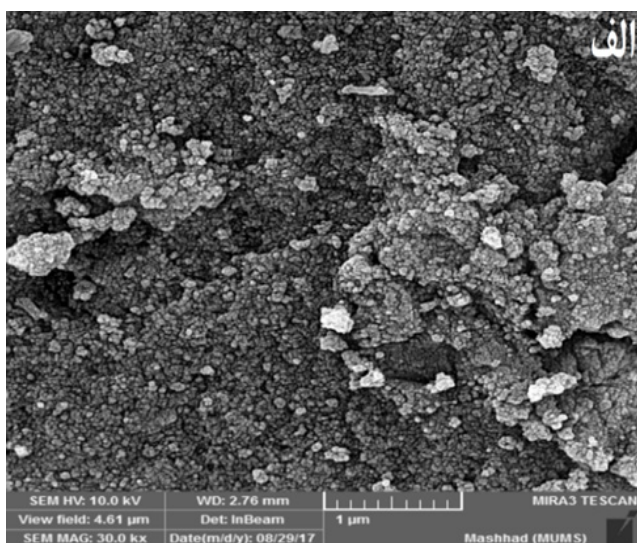
شکل ۵: طیف VSM مربوط به نانوکامپوزیت گرافن اکسید کاهش یافته / مگنتیت.

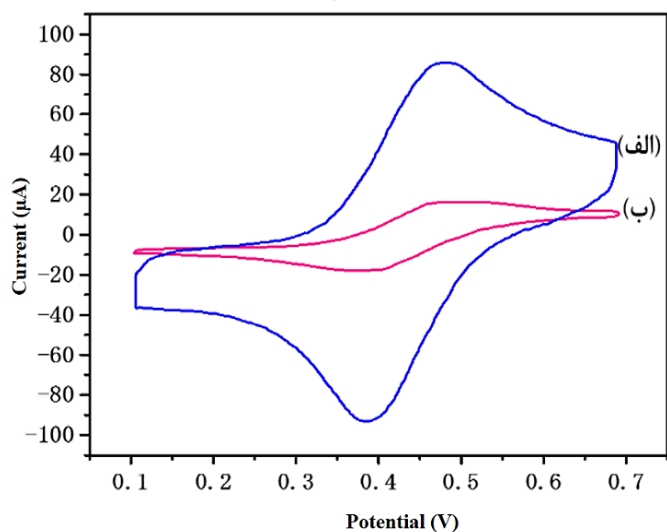
طیف XRD نانوکامپوزیت گرافن اکسید کاهش یافته / مگنتیت در شکل ۴ مشاهده می‌شود. در این طیف وجود قله‌های نانو ذرات مگنتیت تشکیل این ماده را تأیید می‌نماید. هرکدام از قله‌های موجود در طیف XRD نانوکامپوزیت گرافن اکسید کاهش یافته / مگنتیت به ترتیب مربوط به صفحات [۱۱۱]، [۲۲۰]، [۳۱۱]، [۴۰۰]، [۴۲۲]، [۵۱۱]، [۴۴۰] و [۵۳۳] هستند. با توجه به داده‌های XRD و رابطه‌ی شرر اندازه نانو ذرات مگنتیت $۱۳/۲۶$ نانومتر به دست آمد. در محدوده ۲θ در ۲۰ تا ۳۰ درجه قله‌های گرافن اکسید کاهش یافته به صورت ضعیف قابل مشاهده است که ناشی از قرار گرفتن نانو ذرات مگنتیت بر روی صفحات گرافن اکسید کاهش یافته و تأثیر بیشتر این نانو ذرات در طیف XRD این نانوکامپوزیت است. همین امر باعث ایجاد خاصیت مغناطیسی در گرافن اکسید کاهش یافته است که در شکل ۵ می‌توان از حلقه پسماند نانوکامپوزیت گرافن اکسید کاهش یافته / مگنتیت آن را تأیید نمود. نانوکامپوزیت به دست آمده جزء دسته‌ی مواد سوپر پارامغناطیس محسوب می‌شود به این دلیل که دارای نیروی وادارندگی پایین است. از این خاصیت نانوکامپوزیت نیز می‌توان در افزایش کنتراست تصویر در MRI بهره گرفت زیرا این نانوکامپوزیت هیچ‌گونه اثر سوء بر بدن انسان ندارد.

در شکل ۶ (الف) تصاویر SEM مربوط به نانوکامپوزیت گرافن اکسید کاهش یافته / مگنتیت در بزرگنمایی‌های مختلف نشان داده شده است. در نانوکامپوزیت تهیه شده نانو ذرات مگنتیت به خوبی روی صفحات گرافن اکسید کاهش یافته توزیع شده‌اند که همین امر سبب یکنواختی و مورفولوژی سطح بهتر نانوکامپوزیت شده است. تصاویر SEM وجود نانو ذرات یکدست و مجزا را تأیید می‌کند. در شکل ۶ (ب) نمودار توزیع اندازه نانو ذرات مگنتیت مشاهده می‌شود. با استفاده از تصاویر SEM میانگین سایز نانو ذرات ۲۲ ± ۵ نانومتر محاسبه گردید.



شکل ۴: طیف XRD مربوط به نانوکامپوزیت گرافن اکسید کاهش یافته / مگنتیت.





شکل ۶: نمودار ولتامتری چرخه‌ای چرخه‌ای الکتروود اصلاح شده با (الف) نانوکامپوزیت گرافن اکسید / گرافن اکسید کاهش یافته / مگنتیت، (ب) گرافن اکسید کاهش یافته در محلول ۵ میلی مولار $K_3[Fe(CN)_6]$ و ۱ مولار KCl.

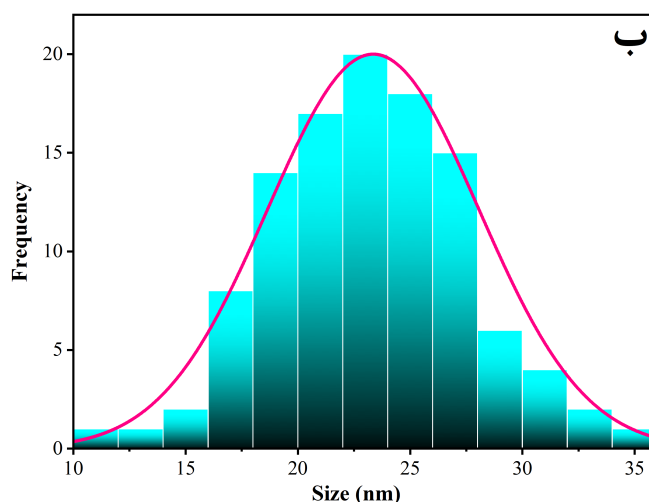
نتایج حاصل از حلقه پسماند نشان داد که نانوکامپوزیت گرافن اکسید کاهش یافته / مگنتیت جزء دسته مواد سوپر پارامغناطیس است. بررسی‌های الکتروشیمی نشان داد که نانوکامپوزیت گرافن اکسید کاهش یافته / مگنتیت از قابلیت بالایی در اکسایش-کاهش $K_3[Fe(CN)_6]$ برخوردار است که می‌تواند در حسگرها مورد استفاده قرار گیرد.

تشکر و قدردانی:

نویسندگان مقاله از آقایان مهران مرادی و میلاد کرمزاده جهرمی بخاطر همکاری ایشان در انجام آزمایش‌ها کمال سپاسگزاری را دارند.

مراجع

- [1] S.-Z. Zu and B.-H. Han, "Aqueous dispersion of graphene sheets stabilized by pluronic copolymers: formation of supramolecular hydrogel," *The Journal of Physical Chemistry C*, 113, 13651-13657, 2009.
- [2] J. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martínez-Alonso, and J. Tascon, "Graphene oxide dispersions in organic solvents," *Langmuir*, 24, 10560-10564, 2008.



شکل ۷: (الف) تصویر SEM مربوط به نانوکامپوزیت گرافن اکسید کاهش یافته / مگنتیت، (ب) توزیع اندازه نانو ذرات نانو مگنتیت بر روی صفحات گرافن اکسید کاهش یافته.

۳-۴- آنالیز ولتامتری چرخه‌ای

برای بررسی‌های الکتروشیمی سطح الکتروود کربن شیشه‌ای با استفاده از نانوکامپوزیت گرافن اکسید کاهش یافته / مگنتیت اصلاح شد و در محلول ۵ میلی مولار $K_3[Fe(CN)_6]$ و ۱ مولار KCl آنالیز ولتامتری چرخه‌ای صورت گرفت. در شکل ۷ مشاهده می‌شود که با پتانسیل اعمال شده به الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با گرافن اکسید کاهش یافته مشاهده می‌شود که جریان زیادی در اکسایش-کاهش $K_3[Fe(CN)_6]$ ایجاد نمی‌کند، اما با اصلاح الکتروود کربن شیشه‌ای با نانوکامپوزیت گرافن اکسید کاهش یافته / مگنتیت با همان پتانسیل اعمال شده میزان جریان بالاتری در اکسایش-کاهش $K_3[Fe(CN)_6]$ را ایجاد می‌کند که می‌تواند در حسگرها کارآمدتر باشد و نتایج بهتری را حاصل نماید.

۴- نتیجه گیری

در این کار نانوکامپوزیت گرافن اکسید کاهش یافته / مگنتیت ساخت شد. با استفاده از نتایج FT-IR و XRD تشکیل نانوکامپوزیت گرافن اکسید تأیید شد. نتایج حاصل از بررسی‌های SEM نشان داد که مورفولوژی سطح نانوکامپوزیت گرافن اکسید کاهش یافته / مگنتیت از یکنواختی و یکدستی برخوردار است.

technology,” Iranian Journal of Nutrition Sciences & Food Technology, 8, 239-252, 2013.

[13] C. Sun, J. S. Lee, and M. Zhang, “Magnetic nanoparticles in MR imaging and drug delivery,” Advanced drug delivery reviews, 60, 1252-1265, 2008.

[14] K. Yin, J. Ji, Y. Shen, Y. Xiong, H. Bi, J. Sun, *et al.*, “Magnetic properties of Co₃O₄ nanoparticles on graphene substrate,” Journal of Alloys and Compounds, 2017.

[15] J.-E. Kim, J.-Y. Shin, and M.-H. Cho, “Magnetic nanoparticles: an update of application for drug delivery and possible toxic effects,” Archives of toxicology, 86, 685-700, 2012.

[3] A. K. Geim, “Graphene: status and prospects,” science, 324, 1530-1534, 2009.

[4] A. K. Geim and K. S. Novoselov, “The rise of graphene,” Nature materials, 6, 183-191, 2007.

[5] P. Huang, J. Lin, Z. Li, H. Hu, K. Wang, G. Gao, *et al.*, “A general strategy for metallic nanocrystals synthesis in organic medium,” Chemical Communications, 46, 4800-4802, 2010.

[6] H. Wadhwa, D. Kumar, S. Mahendia, and S. Kumar, “Microwave assisted facile synthesis of reduced graphene oxide-silver (RGO-Ag) nanocomposite and their application as active SERS substrate,” Materials Chemistry and Physics, 194, 274-282, 2017.

[7] A. Ševčík, “Oscillographic polarography with periodical triangular voltage,” Collection of Czechoslovak Chemical Communications, 13, 349-377, 1948.

[8] L. Staudenmaier, “Verfahren zur darstellung der graphitsäure,” European Journal of Inorganic Chemistry, 32, 1394-1399, 1899.

[9] W. S. Hummers Jr and R. E. Offeman, “Preparation of graphitic oxide,” Journal of the American Chemical Society, 80, 1339-1339, 1958.

[10] D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, *et al.*, “Improved synthesis of graphene oxide,” 2010.

[11] M. Cao, Z. Li, J. Wang, W. Ge, T. Yue, R. Li, *et al.*, “Food related applications of magnetic iron oxide nanoparticles: enzyme immobilization, protein purification, and food analysis,” Trends in Food Science & Technology, 27, 47-56, 2012.

[12] M. Faraji and G. Fadavi, “Application of magnetic nanoparticles in food science and



Reduced Graphene Oxide/Magnetite Nanocomposites: Synthesis and Characterization

K. Heydaryan¹, M. Almasi Kashi^{1, 2}, N. Sharifi^{1, 2*}

¹ Department of Nano Science and Technology Institute, University of Kashan, Kashan, Iran

² Physics Department, University of Kashan, Kashan, Iran

Abstract: In this paper, graphene oxide was synthesized using the Hummer's method. Then, an efficient method for the synthesis of Reduced Graphene Oxide/Magnetite (RGO/Fe₃O₄) nanocomposite is presented. The properties of RGO/Fe₃O₄ nanocomposite were investigated using FT-IR, XRD, VSM and SEM. The SEM images show that magnetite nanoparticles were appropriately placed on graphene sheet. Distribution of Fe₃O₄ nanoparticles on the graphene sheets was properly established. The average size of 22 ± 5 nm for Fe₃O₄ nanoparticles, which have been put on graphene substrates, was measured using SEM images. The VSM results demonstrate that there is no apparent change in the properties of magnetite nanoparticles in RGO/Fe₃O₄ nanocomposite. Therefore, this nanocomposite could be appropriate for magnetic applications. A cyclic voltammetric analysis was performed to investigate the electron transfer kinetics in nanocomposite. Distribution of Fe₃O₄ NPs on the graphene layers increased the efficiency and sensitivity of the electrochemical sensor, causing the RGO/Fe₃O₄ nanocomposite to have considerably higher electrochemical catalytic properties. A modified GCE was also fabricated based on RGO/Fe₃O₄ nanocomposite to investigate the electrocatalytic oxidation of K₃[Fe(CN)₆] using cyclic voltammetry detection. In cyclic voltammetry studies, oxidation current enhancement was observed when magnetite nanoparticles loaded on graphene substrates, which could make RGO/Fe₃O₄ nanocomposite as an efficient electrochemical sensor.

Keywords: Graphene Oxide, Nanocomposites, Magnetite Nanoparticles