

ساخت تک مرحله‌ای نانوذرات کریستالی مغناطیسی گرافن-نیکل به روش سایش الکتروشیمیایی

شیخی فرد، زهرا^۱؛ ترک، بهنام^۱؛ رحمتی، بهاره^۱؛ محسنی، سید مجید^۱؛ حسین زادگان، احمد^۲؛ بحرینی، مریم^۲؛ توسلی، سید حسن^۲

^۱دانشکده فیزیک دانشگاه شهید بهشتی، میدان شهید شهریار، ولنجک، تهران

^۲پژوهشکده لیزر و پلاسما دانشگاه شهید بهشتی، میدان شهید شهریار، ولنجک، تهران

چکیده

در این پژوهش، نانوذرات کریستالی مغناطیسی Gr/Ni با روش سایش الکتروشیمیایی ورقه گرافیت در یک محلول یونی، طی یک مرحله تولید شده است. از محلول نیکل کلراید در سه غلظت مختلف به عنوان محیط الکتروولیت استفاده شده است. با این روش ما توانستیم نانوذرات مغناطیسی نیکل را به راحتی روی صفحات گرافن لایه‌نشانی کنیم. فازهای تشکیل شده با استفاده از تحلیل XRD مورد مطالعه قرار گرفته است. نوع پیوندها و ساختار شیمیایی نمونه‌ها با کمک تحلیل $FTIR$ مشخصه‌یابی شدند. تغییرات رامان نمونه‌های مغناطیسی نسبت به ورقه گرافیت، حاکی از کاهش تعداد لایه‌های صفحات گرافن می‌باشد. خواص مغناطیسی نمونه‌ها نیز با تحلیل VSM بررسی شده است.

One-Step Fabrication of Magnetic Graphene/Ni Nano-Crystals by Electrodeposition Method

Z, sheykhifard¹; B, Tork¹; B, Rahmati¹; S, Majid Mohseni¹; A, Hosseinzadegan²; M, Bahreini²; S. H, Tavassoli²

¹ Department of Physics, University of Shahid Beheshti, Tehran

² Laser and Plasma Research Institute, University of Shahid Beheshti, Tehran

Abstract

In this study, magnetic graphene/Ni nano-crystals is fabricated by one-step electrochemical technique. We used $NiCl_2$ solution in three different concentration as electrolyte environments. Using this method, we successfully managed to deposit magnetic nano-crystals of Ni on graphene flake. We used XRD analyses to investigate various crystal phases and chemical bond and structure have been characterized via FTIR analyses. Raman measurements show approaching to few layer graphene. Magnetic properties of samples have been analyzed using VSM. Our method suggest promising application for facile fabrication of graphene-metal alloys.

PACS No. 70.00, 75.00

بسیار ایده‌آل به نظر می‌رسند^{۶-۴}. به عنوان مثال ابرخازن‌ها یکی از مهمترین قطعات ذخیره انرژی در چند دهه اخیر به حساب می‌آیند. این قطعات به دلیل چگالی بالا، چرخه عمر طولانی، پایداری عالی و توانایی سریع دشارژ شدن کاربردهای اساسی در زندگی روزمره به خود اختصاص داده‌اند^{۷،۸}.

از بین مواد دوبعدی گوناگون، گرافن به دلیل داشتن ویژگی‌های عالی مکانیکی، الکتریکی، دمایی، اپتیکی، مساحت سطحی بسیار بالا، غیر متراکم بودن و ... توجه بسیاری از

مقدمه

در سال‌های اخیر مواد دوبعدی با ضخامتی در مقیاس نانو و طول نامحدود در صفحه، توجه بسیاری از محققان را در بسیاری از زمینه‌های مختلف ترکیب مواد، الکترونیک و ساخت قطعات ذخیره انرژی مانند ابرخازن‌ها به خود جلب کرده است^{۳-۱}. از سوی دیگر به کار بردن این مواد در سیستم‌های میکرو و نانو مکانیکی، ترانزیستورهای لایه نازک، ترکیبات رسانا، الکترودها و فوتونیک به دلیل وجود خواص اپتیکی و مکانیکی جالب توجهی که دارند

۲۰ دقیقه یکبار آزمایش متوقف و سطح پلاتین با اسید HCl و آب دیونیزه شست و شو داده شده است. در پایان زمان انجام آزمایش به منظور حذف نمک‌های اضافه، محصول نهایی که به صورت پودر ته ظرف ته‌نشین شده است با آب شست و شو داده شده و در دمای 200°C خشک شده است.

نتایج و بحث

به منظور مشخصه‌یابی ساختار بلوری و فازهای کریستالی تشکیل شده، از ورقه گرافیت اولیه و نمونه‌های ساخته شده الگوی پراش پرتو ایکس گرفته شده است (شکل ۱). طبق این الگو ساختار کریستالی مکعبی ساده مربوط به فاز نیکل فلزی در نمونه‌ای با کمترین غلظت محلول نیکل کلراید، به خوبی قابل مشاهده است. این درحالی است که با افزایش میزان این غلظت از شدت این پیک کم شده و در نمونه‌ی $0/1\text{M}$ به کلی ناپدید می‌شود. ساختار کریستالی شش ضلعی مربوط به تشکیل فاز Ni(OH)_2 نیز در تمامی نمونه‌ها مشاهده می‌شود. شدت این پیک با افزایش غلظت محلول کمتر شده و پهن‌تر می‌شود که احتمالاً به دلیل کاهش اندازه کریستال‌های تشکیل شده می‌باشد.^۸ طبق الگوی پراش گرفته شده از ورقه گرافیت اولیه، پیک مربوط به فاز گرافیت با موقعیت $2\theta = 26/03$ با فاصله بین صفحات $3/38 \text{ \AA}$ دیده می‌شود. این پیک در نمونه‌های Gr/Ni نیز وجود دارد با این تفاوت که فاصله بین صفحات مقداری کمتر شده ($3/35 \text{ \AA}$) و موقعیت آن به سمت زاویه‌های بیشتر جابه‌جا می‌شود ($2\theta = 26/07$). این رفتار در گزارش‌های قبلی تولید گرافن نیز دیده شده است.^۷

به منظور تعیین ساختار، اندازه‌گیری گونه‌های شیمیایی و تشخیص نوع پیوندهای تشکیل شده در نمونه‌ها از طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز استفاده شده است که در شکل ۲ قابل مشاهده می‌باشد. طبق این منحنی پیک‌های جذب در موقعیت‌های 3370 ، 1633 و 1375 cm^{-1} به ترتیب مربوط به باندهای ارتعاشاتی C-H، O-H، C=O می‌باشند. از طرف دیگر ارتعاشات کششی C=C (هیبرید sp^2) در عدد موج 1550 cm^{-1} مشاهده شده است که نشان‌دهنده وجود گرافن در نمونه‌ها می‌باشد. نکات مهمی که هنگام مقایسه طیف گرافیت با طیف سایر نمونه‌ها قابل توجه

دانشمندان جهان را برای استفاده در تحقیقات بنیادی و برنامه‌های کاربردی به خود جلب کرده است.^{۶،۹} گرافن یک تک لایه از اتم-های کربن می‌باشد که در یک شبکه شش ضلعی به شکل هیبرید sp^2 کربن مرتب شده‌اند.^{۶،۷} ترکیب این ماده با فلزات می‌تواند خواص ذاتی گرافن را افزایش دهد.^{۱۰،۹} همچنین مونتاژ یک ماده ناهمسانگرد مغناطیسی مهم مانند نانوکریستال‌های نیکل روی سطح موادی بر پایه گرافن منجر به افزایش خواص مغناطیسی، افزایش فعالیت کاتالیستی و پایداری نانوذرات فلزی شده است.^{۱۱،۱۲} روش‌های مختلف مانند هامر^۵، رشد همبافته^{۱۳} و لایه‌نشانی بخار شیمیایی به دلیل زمان طولانی انجام واکنش، هزینه بالا، پیچیدگی فرآیند و بازدهی پایین روش‌های مناسبی برای تولید گرافن نمی‌باشند.^۴ این در حالی است که در چند سال اخیر روش سایش الکتروشیمیایی گرافیت به دلیل زیست پذیری، سهولت، سرعت و کیفیت بالا توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده است.

در این کار ما توانستیم با کمک روش سایش الکتروشیمیایی ورقه گرافیت در غلظت‌های مختلف محلول NiCl_2 به عنوان الکترولیت، طی یک مرحله صفحات نانوکریستالی از جنس نیکل را روی نانوصفحات گرافن لایه‌نشانی کنیم. این نمونه‌ها به کمک آنالیزهای الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) (دستگاه -STOE STADI)، طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) (دستگاه Bruker Tensor 27)، طیف‌سنجی رامان (دستگاه N1-541 teksan) و VSM مشخصه‌یابی شده‌اند.

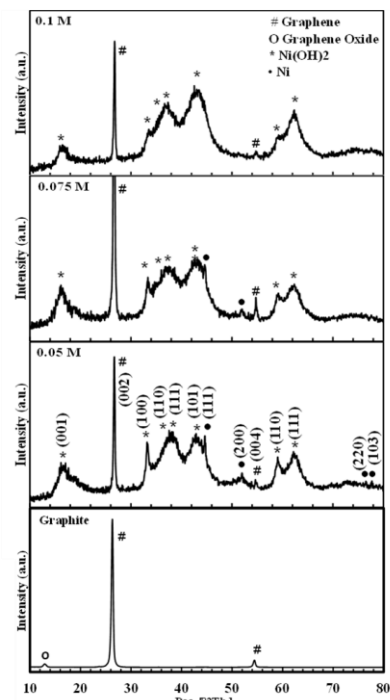
روش آزمایش

برای ساخت نانوصفحات کریستالی Gr/Ni به روش الکتروشیمیایی در محلول یونی، از یک ورقه گرافیت با ابعاد $10 \times 2 \text{ cm}$ به عنوان کاتد و یک ورقه پلاتین با ابعاد $10 \times 0/5 \text{ cm}$ به عنوان آند که در فاصله $2/7 \text{ cm}$ از هم قرار گرفته‌اند استفاده شده است. با اعمال ولتاژ 10 V به الکترودها انرژی لازم جهت انبساط و متورق شدن ورقه گرافیت تامین می‌شود. این فرآیند در سه غلظت مختلف $0/1 \text{ M}$ ، $0/05$ و $0/05$ از محلول NiCl_2 بررسی شده است و به مدت سه ساعت ادامه می‌یابد. برای جلوگیری از انباشتگی بیش از حد ترکیب نیکل گرافن روی الکترو پلاتین، هر

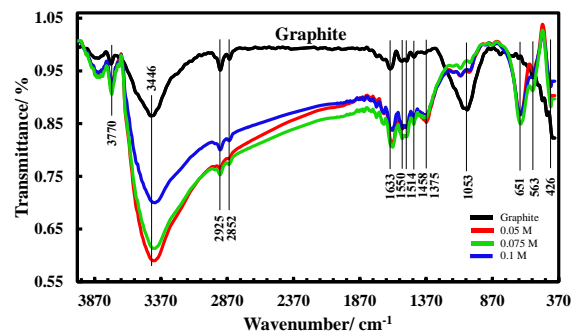
به منظور مشخصه‌یابی گرافن و مواد وابسته به آن از طیف‌سنجی رامان استفاده شده است. در شکل ۳ می‌توان طیف رامان ورقه گرافیت اولیه و دو نمونه مغناطیسی ۰/۰۵ M و ۰/۱ M را مشاهده کرد. طبق این شکل سه پیک بسیار مهم در هر یک از طیف‌ها دیده می‌شود. باند G با موقعیت 1583 cm^{-1} و باند 2D با موقعیت 2705 cm^{-1} ظاهر شده است. پیک G مربوط به ارتعاش پیوندهای sp^2 اتم‌های کربن در شبکه شش ضلعی می‌باشد و میزان نظم را نشان می‌دهد در حالی که باند 2D نتیجه فرایند ارتعاشی دو فونون شبکه است که در گرافن همیشه یک باند قوی است. باند D نیز زمانی ظاهر می‌شود که گرافن دارای لبه باشد یا در شبکه کربن نقصی وجود داشته باشد.^۹ موقعیت این پیک برای نمونه‌های ما حدوداً 1358 cm^{-1} بوده است و شدت آن در مقایسه با دو پیک دیگر کمتر می‌باشد که نشان‌دهنده نقص کمتر است. نسبت شدت پیک D به شدت پیک G برابر با I_D/I_G است که به عنوان یک پارامتر کیفیت شناخته می‌شود. این نسبت برای فویل گرافیت و دو نمونه ۰/۰۵ M و ۰/۱ M به ترتیب برابر با ۰/۵۸، ۰/۹۴ و ۰/۹۱ است. افزایش این نسبت برای دو نمونه مغناطیسی نسبت به ورقه گرافیت به دلیل وجود پیوند بین اتم‌هایی از جنس نیکل با صفحات گرافن می‌باشد.^۸ پیک 2D در مواد گرافیتی به شدت به تعداد لایه‌های موجود در نمونه حساس می‌باشد. نسبت شدت این پیک به شدت پیک G برابر با I_{2D}/I_G است که برای فویل گرافیت و دو نمونه ۰/۰۵ M و ۰/۱ M به ترتیب برابر با ۰/۷۵، ۰/۹۷ و ۰/۹۵ می‌باشد. افزایش این نسبت برای دو نمونه مغناطیسی نسبت به ورقه گرافیت نشان دهنده کاهش تعداد لایه‌ها در نمونه‌های مغناطیسی نسبت به ورقه گرافیت اولیه می‌باشد.^{۱۰}

برای بررسی خواص مغناطیسی نانوصفحات کریستالی مغناطیسی Gr/Ni از نمونه‌ها در دمای اتاق و در حضور میدان اعمالی ۱۰ kOe تحلیل VSM گرفته شده است. شکل ۴ منحنی‌های پسماند دو نمونه ۰/۰۵ M و ۰/۱ M را نشان می‌دهد. مقادیر M_s برای غلظت‌های ۰/۰۵ M و ۰/۱ M به ترتیب برابر با ۰/۲ emu/g و ۰/۵۵ است. طبق این شکل مشاهده می‌شود هر چه غلظت محلول الکترولیت اولیه کاهش یابد M_s بیشتر می‌شود که می‌تواند ناشی از به دام انداختن تعداد بیشتر یون‌های نیکل

است، ناپدید شدن پیک جذب مربوط به ارتعاشات کششی C-O-C با عدد موج 1053 cm^{-1} بعد از انجام فرآیند لایه‌نشانی و جابه‌جایی پیک‌های جذب نمونه‌های مغناطیسی به سمت عدد موج‌های بیشتر در مقایسه با طیف گرافیت می‌باشد که ناشی از حضور نانوذرات کریستالی نیکل روی صفحات گرافن بوده است.^{۱۴} یک پیک قوی در 3449 cm^{-1} مشاهده شده است که به دلیل وجود گروه‌های کربوکسیلیک می‌باشد. باندهای 2925 cm^{-1} و 2852 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات متقارن و نامتقارن C-H می‌باشند. پیک جذب ارتعاشات اکسید نیکل و هیدروکسیل نیکل در موقعیت 537 cm^{-1} و 453 cm^{-1} قرار گرفته است^{۱۴} که با نتایج حاصل از XRD مطابقت دارد.



شکل ۱: الگوی پراش پرتو ایکس ورقه گرافیت و نمونه‌های Gr/Ni



شکل ۲: طیف تبدیل فوریه مادون قرمز ورقه گرافیت و نمونه‌های Gr/Ni

نتیجه گیری

در پژوهش صورت گرفته ما توانستیم با کمک روش سایش الکتروشیمیایی ورقه گرافیت در سه غلظت مختلف از یک محلول یونی، طی یک مرحله صفحات نانوکریستالی از جنس نیکل را روی نانوصفحات گرافن لایه‌نشانی کنیم. با توجه به نتایج به دست آمده مشاهده می‌شود هر چه غلظت محلول الکترولیت اولیه کمتر باشد نمونه‌ها مغناطیسی‌تر می‌شوند. لایه‌های گرافن نیز نسبت به ورقه گرافیت کمتر شده است.

مرجع‌ها

[1] Dong, X.-C. *et al*; "3D Graphene-Cobalt Oxide Electrode for High-Performance Supercapacitor and Enzymeless Glucose Detection"; *ACS Nano* **6**, (2012) 3206–3213.

[2] Ferrari, A. C. & Basko, D. M; "Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene"; *Nat. Nanotechnol.* **8**, (2013) 235–46.

[3] Rengaraj, A. *et al*; "Electrodeposition of flower-like nickel oxide on CVD-grown graphene to develop an electrochemical non-enzymatic biosensor"; *J. Mater. Chem. B* **3**, (2015) 6301–6309.

[4] Hsieh, Y.-P., Chiang, W.-Y., Tsai, S.-L. & Hofmann, M; "Scalable production of graphene with tunable and stable doping by electrochemical intercalation and exfoliation"; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, (2016) 339–343.

[5] Wu, Z. *et al*; "Electrostatic induced stretch growth of homogeneous β -Ni(OH)₂ on graphene with enhanced high-rate cycling for supercapacitors"; *Sci. Rep.* **4**, (2014) 3669.

[6] Parvez, K. *et al*; "Exfoliation of graphite into graphene in aqueous solutions of inorganic salts"; *J. Am. Chem. Soc.* **136**, (2014) 6083–6091.

[7] Kim, H.-K., Kamali, A. R., Roh, K. C., Kim, K.-B. & Fray, D. J; "Dual coexisting interconnected graphene nanostructures for high performance supercapacitor applications"; *Energy Environ. Sci.* **9**, 2249–2256 (2016).

[8] Zhang, H. *et al*; "One-Step Electrophoretic Deposition of Reduced Graphene Oxide and Ni(OH)₂ Composite Films for Controlled Syntheses Supercapacitor Electrodes"; *J. Phys. Chem. B* **117**, (2012) 1616–1627.

[9] Muszynski, R., Seger, B. & Kamat, P. V; "Decorating Graphene Sheets with Gold Nanoparticles Decorating Graphene Sheets with Gold Nanoparticles"; *J. Phys. Chem. C* **112**, (2008) 5263–5266.

[10] Nishina, Y., Miyata, J., Kawai, R. & Gotoh, K; "Recyclable Pd-graphene catalyst: mechanistic insights into heterogeneous and homogeneous catalysis"; *RSC Adv.* **2**, (2012) 9380.

[11] Zhu, G. *et al*; "Flexible magnetic nanoparticles-reduced graphene oxide composite membranes formed by self-assembly in solution"; *ChemPhysChem* **11**, (2010) 2432–2437.

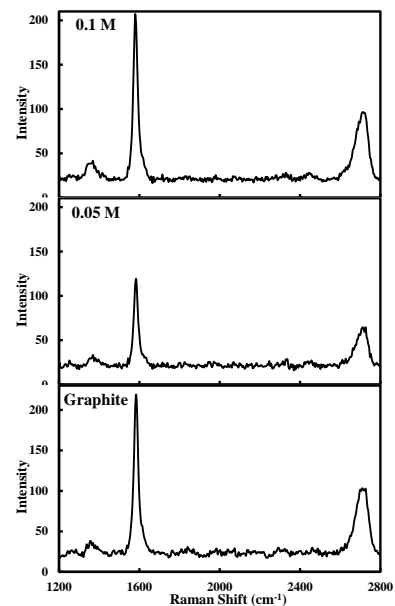
[12] Li, B., Cao, H., Yin, J., Wu, Y. A. & Warner, J. H; "Synthesis and separation of dyes via Ni@reduced graphene oxide nanostructures"; *J. Mater. Chem.* **22**, (2012) 1876–1883.

[13] Yang, W. *et al*; "Epitaxial growth of single-domain graphene on hexagonal boron nitride"; *Nat. Mater.* **12**, (2013) 792–7.

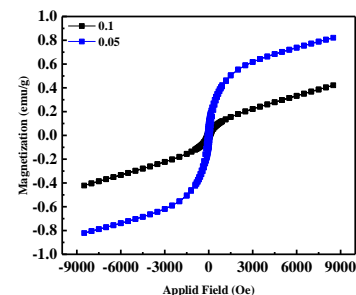
[14] Li, B., Ai, M. & Xu, Z; "Mesoporous beta-Ni(OH)₂: synthesis and enhanced electrochemical performance"; *Chem. Commun. (Camb)*. **46**, (2010) 6267–9.

[15] Akhavan, O., Ghaderi, E., Shirazian, S. A. & Rahighi, R; "Rolled graphene oxide foams as three-dimensional scaffolds for growth of neural fibers using electrical stimulation of stem cells"; *Carbon N. Y.* **97**, (2016) 71–77.

توسط صفحات گرافن باشد. چون در غلظت‌های بیشتر محلول الکترولیت، غلظت یون‌های موجود نیز بیشتر است پس جریان عبوری بیشتر بوده و عمل ورقه ورقه شدن گرافیت با بازدهی بیشتری انجام می‌شود. در واقع انرژی موجود صرف کردن ورقه‌ها شده و ورقه‌های گرافن می‌توانند با سرعت بیشتری به سمت پلاتین حرکت کنند. بنابراین فرصت کافی برای به دام انداختن یون‌های نیکل نداشته و مقدار کمتری یون نیکل توسط این صفحات به دام می‌افتد. در نتیجه به لحاظ مغناطیسی ضعیف‌تر از محلول ۰/۰۵ M هستند. از طرفی با کاهش غلظت محلول، یون‌های کمتری از نیکل درگیر کار شده و جریان عبوری کمتری داریم که منجر به ورقه ورقه شدن گرافیت با سرعت کمتر می‌شود. در نتیجه صفحات گرافن به آرامی به سمت پلاتین حرکت کرده و فرصت کافی برای به دام انداختن تعداد بیشتری از یون‌های نیکل دارند در نتیجه مغناطیسی‌تر هستند. که با نتایج به دست آمده از FTIR و XRD مطابقت دارد.



شکل ۳: طیف رامان ورقه گرافیت و دو نمونه مغناطیسی ۰/۰۵ M و ۰/۱ M



شکل ۳: منحنی پسماند دو نمونه مغناطیسی ۰/۰۵ M و ۰/۱ M