

مقایسه خواص مغناطیسی، اپتیکی و ریخت‌شناسی نانو کامپوزیت گرافن اکساید احیاشده با پوشش فریت روی سنتز شده به روش تک مرحله‌ای هیدروترمال و دو مرحله‌ای سل-ژل/هیدروترمال

علیرضا میدانچی^{۱*}، شیوا میرابی^۲

۱ استادیار، گروه فیزیک، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران
۲ کارشناس ارشد، گروه فیزیک، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

تاریخ دریافت:
۹۸/۱۱/۳۰

تاریخ پذیرش:
۹۹/۰۵/۲۰

نانوکامپوزیت گرافن اکساید احیاشده با پوشش فریت روی ($\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$) با موفقیت بوسیله روش تک مرحله‌ای HT و روش دومرحله‌ای SG/HT برای اولین بار سنتز گردید. نتایج حاصل از تصاویر SEM و TEM نشان دادند صفحه‌های گرافن اکساید ناشی از سنتزهای HT و SG/HT به ترتیب ابعادی در بازه‌های $0.3-0.4 \mu\text{m}$ و $0.7-0.7 \mu\text{m}$ دارند. با توجه به این تصاویر اندازه نانو ذرات ZnFe_2O_4 روی صفحه‌های گرافن اکساید برای سنتزهای HT و SG/HT به ترتیب در بازه‌های $10-40 \text{ nm}$ و $25-70 \text{ nm}$ مشاهده گردید. از مقایسه مقادیر بدست آمده برای شکاف انرژی نمونه‌ها مشخص می‌شود مقدار شکاف انرژی در سنتز SG/HT حدود ۷ درصد کمتر از سنتز HT است. با توجه به نتایج حاصل از طیف رامان برای نمونه گرافن اکساید سنتز شده، نسبت I_D/I_G مقدار 0.88 بدست آمد که بیانگر سنتز باکیفیت گرافن اکساید است. نتایج حاصل از طیف FTIR، احیا موثر GO و همچنین شکل‌گیری کامپوزیت بین صفحه‌های rGO و نانوذرات ZnFe_2O_4 را برای هر دو روش سنتز SG/HT و HT اثبات کرد. نتایج بدست آمده از بررسی خاصیت مغناطیسی VSM و آهنربا با شدت 1 T ، خاصیت سوپرپارامغناطیسی هر دو نمونه را اثبات کرد. با توجه به نتایج بدست آمده از این تحقیق می‌توان گفت برای کاربردهای درمانی به روش فوتوترمال که اندازه ذرات و یکنواختی نانو ذرات $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$ در کنار سلول اهمیت دارد روش تک مرحله‌ای HT، و برای کاربردهای فوتوکاتالیستی و عامل کنتراست در MRI که خاصیت فوتوکاتالیستی و مغناطیسی بالاتر مدنظر باشد روش دو مرحله‌ای SG/HT می‌تواند انتخاب مناسبتری باشد.

گرافن اکساید، نانوذرات فریت روی، سوپرپارامغناطیس،
هیدروترمال، سل-ژل

واژگان کلیدی

Comparison of Magnetic, Optical and Morphological Properties of the Nanocomposite of Reduced Graphene Oxide Coated with Zinc Ferrite Synthesized by One-Step Hydrothermal and Two-Step Sol-Gel/ Hydrothermal Methods

A. Meidanchi^{1*}, Sh. Mirabi¹

1. Department of Physics, Payame Noor University (PNU), Tehran, Iran

Abstract

Reduced graphene oxide coated with zinc ferrite ($\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$) nanocomposite was successfully synthesized by the one-step hydrothermal (HT) and the two-step sol-gel/hydrothermal (SG/HT) methods. The results of SEM and TEM images showed that the graphene oxide sheets for HT and SG/HT syntheses had dimensions of 0.3-0.04 μm and 0.7-0.07 μm , respectively. According to these images, the size of ZnFe_2O_4 nanoparticles coated on graphene oxide sheets for HT and SG/HT syntheses were observed at 10-40 nm and 25-70 nm, respectively. Comparison of the optical absorption spectrum of $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$ nanocomposites synthesized by HT and SG/HT methods revealed that the amount of band gap energy in SG/HT synthesis was about 7% less than from SG/HT synthesis. According to the results obtained from the Raman spectrum for the synthesized graphene oxide sample, the I_D/I_G ratio was 0.88. The results of FTIR spectra demonstrated effective reduction of GO as well as composite formation between rGO plates and ZnFe_2O_4 nanoparticles for both SG/HT and HT synthesis methods. The results of the magnetic properties of $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$ nanocomposites synthesized by HT and SG/HT methods by VSM and magnet with 1 T intensity, states that both methods of synthesis produced superparamagnetic materials. Based on the results of this study, it can be said that for photothermal therapeutic applications which particle size and uniformity of $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$ nanocomposites are important, single-step HT method, and for photocatalytic applications and contrast agent in MRI, which need more photocatalytic and magnetic properties, the two-step SG/HT method can be better choice.

Keywords

Graphene oxide, Zinc ferrite nanoparticles, Superparamagnetic, Hydrothermal, Sol-gel

۱- مقدمه

در بین مواد در طبیعت، مواد مبتنی بر کربن محبوبند و نقش مهمی در زندگی بشر بازی می‌کنند. گرافن به عنوان یک ماده دوبعدی و یکی از آلوتروپ‌های کربن با شبکه لانه زنبوری شش وجهی، یکی از شگفت‌انگیزترین مواد با خواص بی‌نظیر الکترونیکی، حرارتی و مکانیکی است که پتانسیل بسیار بالایی برای پژوهش و کاربرد در حوزه‌های مختلف علمی از سلامت تا هوافضا را، از بعد از کشف آن در سال ۲۰۰۴ ایجاد کرده است [۵-۱]. تحقیقات جدید گرافن به سمت کشف مشتقات جدید گرافن و استفاده از آن برای ساخت محصولات و دستگاه‌های جدید است [۶، ۷].

از طرفی دیگر در سالهای اخیر، تحقیق و پژوهش روی نانوذرات بخاطر خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فردشان در حوزه‌های مختلف صنعت [۸، ۹]، کشاورزی [۱۰، ۱۱] و پزشکی [۱۲-۱۴] در حال پیشرفت است. نانوذرات اسپینل فریت بخاطر خواص متنوع الکتریکی، مغناطیسی و کاتالیستی طبقه مهمی از مواد به شمار می‌آیند. به تازگی، به علت کاربردهای ویژه‌ای که نانو فریت‌ها در تحویل دارو، بیوپزشکی، میکروویو، MRI، نانوذرات پلیمری مغناطیسی، تبرید مغناطیسی و حسگرهای گاز دارند، پژوهش‌های زیادی روی آنها انجام گرفته است [۱۵-۱۹]. فریت‌ها موادی با فرمول MFe_2O_4 هستند که M می‌تواند یک کاتیون فلزی دو ظرفیتی مثل Zn ، Mn ، Co ، Cu و غیره باشد. فریت روی ($ZnFe_2O_4$) یک ساختار اسپینل نرمال است که کاتیون‌های Zn^{2+} مکان‌های چهاروجهی را اشغال کرده‌اند. چندین روش برای تهیه نانوذرات $ZnFe_2O_4$ گزارش شده است که می‌توان به روش‌های رسوب همزمان، امولسیون سونوشیمیایی، سل-ژل، هیدروترمال، روش احتراق و روش مایسل معکوس اشاره کرد [۲۰-۲۳]. باتوجه به اینکه مقدار استفاده از مواد شیمیایی، زمان طولانی واکتش، بازده کم، ایجاد گازهای سمی و هزینه بالای تهیه باعث می‌شود تنها تعداد کمی از روش‌های فوق برای سنتز نانوذرات $ZnFe_2O_4$ مناسب باشد.

با توجه به خواص منحصر به فرد و جذاب گرافن که در بالا گفته شد، گرافن می‌تواند به عنوان یک ماده پشتیبان و حامل مناسب برای نانوذرات فلزی و اکسید فلزی استفاده شود [۲۴]. ثابت شده است نانوذراتی که روی صفحه‌های گرافن را پوشش می‌دهند، نه تنها از جمع‌شدگی نانوذرات اجتناب می‌شود، بلکه افزایش در خصوصیات کاتالیزوری، مغناطیسی و الکتریکی و اپتوالکترونیک را نیز نشان می‌دهند [۲۵-۲۸]. امروزه تهیه موادی در مقیاس نانو که به طور همزمان گرافن و فریت‌ها مورد استفاده قرار بگیرند در حوزه‌های مختلف علوم مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است و در نتیجه کاربردهای فراوانی را در تصفیه و خالص‌سازی، فوتوترمال درمانی، تحویل دارو، اکسیداسیون شیمیایی، فوتوکاتالیست، جاذب، باتری‌های لیتیوم یون، حسگرهای زیستی فلورسنت و الکتروشیمیایی، سیستم‌های ذخیره کننده انرژی و عوامل کنتراست در MRI منجر شده است

[۲۹-۳۴]. کارهای فوق العاده جدیدی در این حوزه صورت گرفته است، به عنوان مثال: قمر و همکاران [۳۵]، گرافن با Ce دوپ شده اسپینل فریت‌ها را برای کاربردهای علمی و فناوری بررسی کردند. آنها نشان دادند بهبود خواص این نانو کامپوزیت‌ها باعث می‌شود تا آنها برای بسیاری از کاربردهای ساخت الکترودها، ذخیره کننده انرژی و ابزارهای نانوالکترونیک پتانسیل بالایی داشته باشند. در پژوهش جدید دیگری، آرون و همکاران [۳۶]، نانوذرات مغناطیسی گرافن اکساید/ فریت کبالت را برای بررسی اثر آنتی باکتریال و رنگ نانو برای پوشش‌های محافظ سطح سنتز کردند. نتایج تحقیق آنها نشان داد که نانوذرات تهیه شده کاندیدایی مناسب در زمینه نانو رنگ برای پوشش‌های محافظ سطح با اثر آنتی باکتریالی هستند.

مطالب گفته شده در بالا بیانگر تازگی تحقیق در این زمینه می‌باشد، بنابراین مشخص کردن روش مناسب تهیه گرافن اکساید احیاشده با پوشش نانوذرات فریت روی (نانوکامپوزیت $ZnFe_2O_4@rGO$) با توجه به کاربرد مورد نظر، از اهمیت فراوانی برخوردار است. در این تحقیق برای نخستین بار دو روش سنتز گرافن اکساید احیاشده با پوشش نانوذرات فریت روی، یکی روش تک مرحله‌ای هیدروترمال (HT) و دیگری روش دو مرحله‌ای سل-ژل/هیدروترمال (SG/HT) که شرایط مناسبی از لحاظ سادگی، عدم ایجاد آلاینده‌ی، استفاده کم از مواد شیمیایی و با بهره‌ای بالا ایجاد می‌کند مورد استفاده قرار می‌گیرد. خواص فیزیکی شامل خواص مغناطیسی، اپتیکی و ریخت شناسی نانوکامپوزیت $ZnFe_2O_4@rGO$ توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، طیف جذب اپتیکی فرابنفش-مرئی (UV-Vis)، طیف تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) و مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM) مورد بررسی و مقایسه قرار می‌گیرد. نتایج این تحقیق می‌تواند به طور موثری در انتخاب مناسب روش سنتز با توجه به کاربرد موردنظر در کاربردهای مختلف صنعتی، کشاورزی و پزشکی مورد استفاده قرار گیرد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

پودر گرافیت طبیعی (با خلوص بیشتر از ۹۹٪ و اندازه متوسط ذرات حدود ۲۰ میکرومتر) و پتاسیم پرمنگنات ($KMnO_4$) از شرکت فلوکا سوئیس و سدیم نیترات ($NaNO_3$)، روی نیترات ۶ آبه ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) و آهن نیترات ۹ آبه ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) از شرکت سیگما-آلدیج تهیه شد. بقیه مواد شامل: سولفوریک اسید (H_2SO_4 با خلوص ۹۸٪)، اسید هیدروکلریک (HCL با خلوص ۳۷٪)، اسید سیتریک و هیدروژن پراکساید (H_2O_2) از شرکت آلمانی مرک خریداری گردید.

۲-۲- سنتز سل-ژل نانوذرات $ZnFe_2O_4$

سنتز نانوذرات $ZnFe_2O_4$ به روش سل-ژل به صورت زیر انجام

سانتیگراد قرار داده شد. بعد از آن در دمای محیط سرد شد و مخلوط داخل اتوکلاو فیلتر و ۳ بار با آب دیونیزه شسته شد. در نهایت در آن با دمای ۶۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ h خشک شد. در اینجا سنتز هیدروترمال، باعث سنتز تک مرحله ای کامپوزیت بدون استفاده از مواد اسیدی گردید که می‌توان به عنوان یک مزیت این سنتز نام برد. علاوه بر این، هرچند در شرایط قلیایی، استفاده از احیا کننده‌های شیمیایی (هیدرازین، سولفونات و غیره) و محیط های احیا در دماهای بالا می‌توان گرافن اکساید را احیا کرد ولی با توجه به گزارش هایی که شده است واکنش هیدروترمال در حضور الکل ها و بدون استفاده از این مواد (که می‌تواند تاثیر بسزایی در ساختارها و خواص محصولات نهایی بگذارد) می‌تواند باعث احیا گرافن اکساید گردد و این مزیت دیگر این روش سنتز است [۳۷-۴۰].

۲-۵- سنتز سل-ژل/هیدروترمال نانوکامپوزیت ZnFe₂O₄@rGO

برای سنتز سل-ژل/هیدروترمال (SG/HT) نانوکامپوزیت Zn-Fe₂O₄@rGO از دو مرحله استفاده گردید. مرحله اول سنتز سل-ژل نانوذرات ZnFe₂O₄ که در بخش ۲-۲ توضیح داده شد. در مرحله دوم ابتدا ۹۷ mg نانوذرات ZnFe₂O₄ تهیه شده به روش سل-ژل در ۲۰ mL اتانل به مدت ۵ دقیقه سونیکیت شد، سپس به ۸۰ mg گرافن اکسایدی که در ۶۰ mL اتانل به مدت ۳۰ دقیقه سونیکیت شده بود اضافه گردید و مخلوط بدست آمده به مدت ۳۰ دقیقه در دمای محیط همزده شد. مخلوط بدست آمده به داخل اتوکلاو استیل منتقل گردید و به مدت ۱۲ h در دمای ۱۸۰ درجه سانتیگراد قرار داده شد. در نهایت، در دمای محیط سرد شد و بعد از فیلتر شدن، ۳ بار با آب دیونیزه شسته و در آن در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد برای خشک شدن قرار داده شد.

۲-۶- مشخصه یابی

ریخت شناسی سطح صفحه‌های GO و نانو ساختارهای Zn-Fe₂O₄@rGO بوسیله میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM, Hi-tachi - ۴۱۶۰ S) در ولتاژ ۲۰ kV و میکروسکوپ الکترون عبوری (TEM, Zeiss-EM10C) در ولتاژ ۸۰ kV مورد بررسی قرار گرفت. برای آماده سازی نمونه ها جهت SEM، نمونه ها در اتانل خالص به مدت ۱۰ min در حمام فراصوت سونیکیت شدند. فرکانس دستگاه ۴۰ kHz و توان آن ۱۰۰ وات بود. سپس در دمای محیط خشک شده و در نهایت با استفاده از کاتد پرانی، بوسیله لایه نازک طلا پوشیده شدند. نمونه های TEM بوسیله جداسازی مناسب پودر در استون تهیه شدند. بعد به مقدار بسیار کمی روی گرید های کربن پوشیده شده از مس ریخته شد. جهت بررسی ساختار کریستالی فازهای سنتز شده نمونه‌ها، از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD, Italstructures ADP2000-) با لامپ کاتدی از جنس مس با طول موج ۱.۵۴۰۵۹ Å آنکستروم استفاده گردید. طیف جذب اپتیکی نمونه ها با استفاده از

گردید. ابتدا ۲۹۸ میلی‌گرم Zn(NO₃)₂.6H₂O و ۸۰۸ میلی‌گرم Fe(NO₃)₃.9H₂O در ۵۰ میلی‌لیتر آب دوبار تقطیر حل گردید و برای ایجاد ژل از ۱۹۲ میلی‌گرم اسید سیتریک استفاده شد. محلول برای ۳ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد همزده شد و به صورت ژل درآمد. ژل بدست آمده در آن با دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد در مدت ۲۴ ساعت خشک گردید. برای حذف اسید سیتریک، ژل خشک شده در کوره الکتریکی از دمای ۳۵۰ تا ۸۰۰ درجه سانتیگراد قرار داده شد و نانوذرات کریستالی بدست آمد.

۲-۳- سنتز گرافن اکساید

برای سنتز گرافن اکساید از روش هامر اصلاح شده استفاده شد [۱]. ابتدا ۲ گرم گرافیت و ۲ گرم NaNO₃ در ۹۲ میلی‌لیتر H₂SO₄ در دمای صفر تا ۵ درجه سانتیگراد در مدت ۳۰ دقیقه حل گردید. سپس ۱۲ گرم KMnO₄ به محلول طوری اضافه گردید که دما زیر ۲۰ درجه سانتیگراد باقی بماند. در اینجا، پتاسیم پرمنگنات به عنوان اکسید کننده عمل می‌کند و اسید سولفوریک سطح گرافیت را برای اضافه کردن گروه‌های وابسته در حضور معرف‌هایی مانند پتاسیم پرمنگنات فعال می‌کند. اضافه کردن پتاسیم پرمنگنات باید به آرامی انجام شود چون به سرعت دمای واکنش را بالا می‌برد و ممکن است در نهایت منجر به اکسیداسیون ناقص گردد. بعد از آن محلول در دمای ۳۵ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت همزده شد. به آرامی ۱۶۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه اضافه گردید و در نهایت ۴۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه و ۱۲ میلی‌لیتر H₂O₂ (۳۰٪) اضافه گردید و تا پایان واکنش زمان داده شد. برای حذف اسیدها، سوسپانسیون بدست آمده فیلتر گردید و یک بار با HCl (۵٪) و سه بار با آب دیونیزه شسته شد. بوسیله سانتریفیوژ با سرعت ۲۰۰۰ دور در دقیقه در مدت ۱۵ دقیقه مواد سنگین حذف گردید. محلول شفاف زرد رنگ بدست آمده بوسیله آن در دمای ۶۰ درجه در طول شب خشک شد و گرافیت اکساید بدست آمد. برای تبدیل گرافیت اکساید به گرافن اکساید از حمام فراصوت استفاده شد.

۲-۴- سنتز هیدروترمال نانوکامپوزیت ZnFe₂O₄@rGO

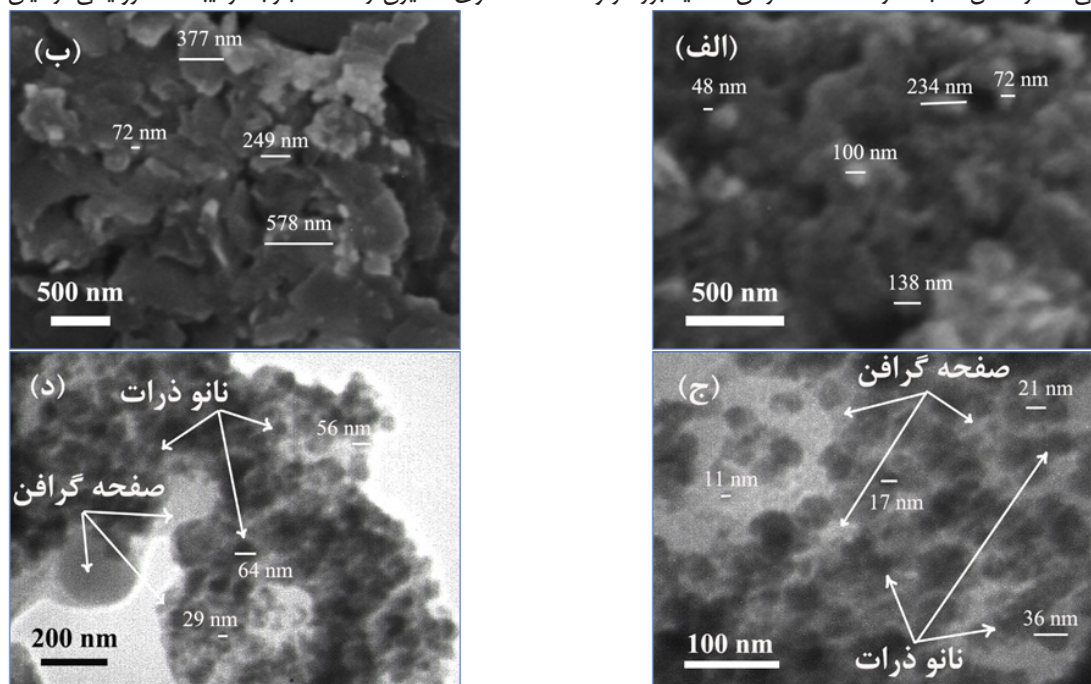
سنتز هیدروترمال (HT) نانوکامپوزیت ZnFe₂O₄@rGO بوسیله هم رسوبی Zn(NO₃)₂.6H₂O و Fe(NO₃)₃.9H₂O در حضور پودر گرافیت اکساید انجام گردید. برای تهیه صفحات گرافن اکساید، ۸۰ mg گرافیت اکساید در ۶۰ mL اتانل بوسیله حمام فراصوت به مدت ۳۰ دقیقه در فرکانس ۴۰ kHz و با توان ۱۰۰ Watt سونیکیت شد و سوسپانسیون قهوه ای روشنی بدست آمد. سپس، ۲۹۸ میلی‌گرم Zn(NO₃)₂.6H₂O و ۸۰۸ میلی‌گرم Fe(NO₃)₃.9H₂O در ۲۰ mL اتانل به مدت ۳۰ دقیقه همزده شد که منجر به محلول قرمز شفاف گردید. محلول بدست آمده به سوسپانسیون گرافن اکساید اضافه گردید و به مدت ۳۰ دقیقه همزده شد. در مرحله بعد محلول به داخل اتوکلاو استیلی منتقل گردید و به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۸۰ درجه

در بازه حدود ۷۰۰-۷۰ nm مشاهده می‌گردد. تصاویر TEM برای مشاهده نانوذرات با رزولوشن بالاتر و در نتیجه تخمین سایز نانوذرات کمک می‌کنند. همانطور که از شکل ۱ ج مشاهده می‌گردد در سنتز HT اندازه نانوذرات در بازه حدود ۴۰-۱۰ nm می‌باشد. شکل ۱ د تصویر TEM نانو کامپوزیت‌های $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$ سنتز شده به روش SG/HT را نشان می‌دهد. با توجه به این تصویر اندازه نانوذرات در بازه حدود ۷۰-۲۵ nm مشاهده می‌گردد. با توجه به این مطالب می‌توان نتیجه گرفت اندازه نانوذرات سنتز شده به روش SG/HT حدود ۲ برابر بزرگتر از اندازه نانوذرات سنتز شده به روش HT می‌باشد. این بزرگتر شدن اندازه ذرات در روش سنتز SG/HT می‌تواند به علت دو مرحله‌ای بودن این روش سنتز باشد. چون در روش سنتز SG/HT در مرحله اول نانوذرات ZnFe_2O_4 به روش سل سنتز می‌شوند و بعد از خشک شدن در مرحله دوم در اتانل بوسیله فراصوت غوطه‌ور و جدا می‌گردند و در مقایسه با روش تک مرحله‌ای HT که خشک شدن و کلوخه‌ای شدن ذرات را ندارد، ذرات بزرگتری را ایجاد می‌کند. بنابراین از مقایسه این دو روش سنتز همانطور که از تصاویر شکل ۲ مشاهده می‌گردد، سنتز HT در مقایسه با سنتز SG/HT منجر به پوشش یکنواخت‌تر، با اندازه کوچکتر و بدون کلوخه‌ای شدن، گردیده است. همانطور که در شکل ۲ الف) نشان داده شده است واکنش هیدروترمال در طی سنتز نانو کامپوزیت $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$ منجر به تغییر رنگ سوسپانسیون از قهوه‌ای روشن به سیاه گردید. این تغییر رنگ احتمالاً در نتیجه یک افزایشی در آبریز بودن مواد ناشی از کاهش در گروه‌های عاملی محتوی اکسیژن (حذف اکثر گروه‌های عاملی) روی سطح ورقه‌ها است [۴۱]. همچنین، چون حذف باندهای محتوی اکسیژن از GO منجر به ترکیبات الکترونیکی در میان گرافن

طیف-نورسنج ماوراء بنفش-مرئی (ماوراء بنفش-مرئی، CARY 300 Conc) در محدوده طول موج ۸۰۰-۲۰۰ نانومتر بدست آمد. برای این کار، نمونه‌ها بسیار رقیق شده و در دو سل شاهد (حلال نانو ماده) و سل نمونه، برای کلیه نمونه‌ها اندازه گیری شد. طیف رامان گرافن اکساید بوسیله طیف سنج رامان (Takram, P50C0R10) با طول موج برانگیختگی ۵۳۲ nm در محدوده $200-3300\text{ cm}^{-1}$ بررسی گردید. طیف مادون قرمز انتقال فوریه (FTIR) با استفاده از دستگاه 4200-FTIR (JASCO) ضبط گردید. برای آماده سازی از KBr برای درست کردن قرص های حاوی نانو مواد استفاده گردید. عدد موج بکاربرده در محدوده $400-4000\text{ cm}^{-1}$ تعیین گردید. خواص مغناطیسی نانو کامپوزیت $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$ بوسیله مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (Vibrating Sample Magnetometer (VSM)، شرکت مغناطیس کویر کاشان) با حداکثر میدان مغناطیسی بکاربرده شده ۱۰ kOe در دمای محیط مورد ارزیابی قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

مقایسه ریخت شناسی نانو کامپوزیت‌های $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$ سنتز شده به روش‌های تک مرحله ای هیدروترمال (HT) و دو مرحله‌ای سل-زل/هیدروترمال (SG/HT) بوسیله تصاویر SEM و TEM انجام گردید. شکل ۱ الف و ب به ترتیب تصاویر SEM نانو کامپوزیت Zn- $\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$ ناشی از سنتزهای HT و SG/HT را نشان می‌دهند. همانطور که از شکل ۱ الف مشاهده می‌گردد پوشش نانوذرات Zn- Fe_2O_4 بر روی صفحات GO به طور یکنواخت توزیع شده اند. اندازه صفحات گرافن اکساید ناشی از سنتز HT در محدوده ۴۰-۳۰۰ nm در صورتی که از شکل ۱ ب اندازه صفحات گرافن اکساید بزرگتر و



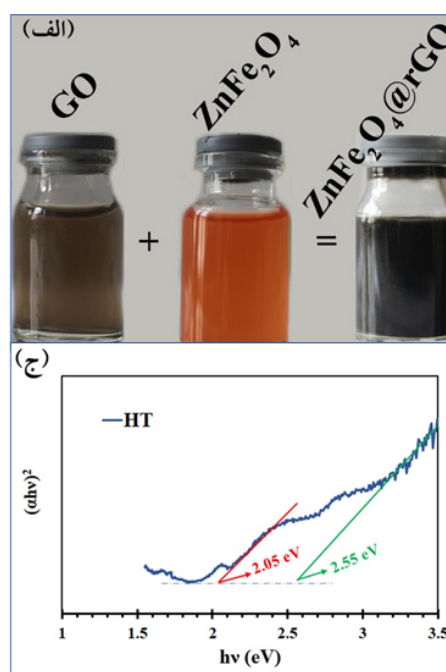
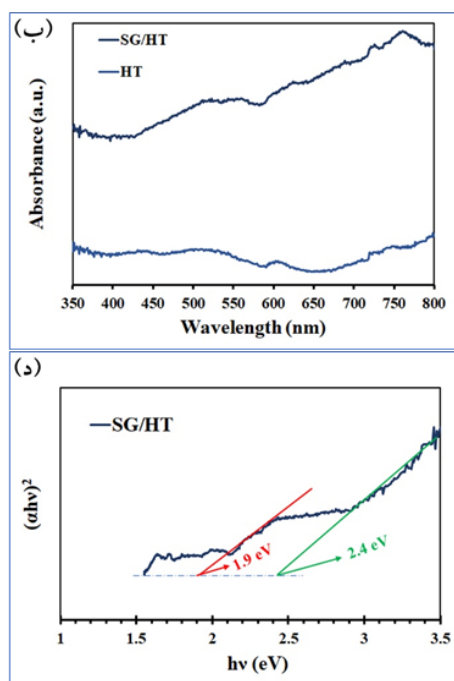
شکل ۱: (الف) و (ب) تصویر SEM، (ج) و (د) TEM نانو کامپوزیت $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$ سنتز شده به ترتیب به روش HT و SG/HT

استفاده قرار گیرند. از مقایسه مقادیر بدست آمده برای شکاف انرژی نمونه‌ها مشخص می‌شود مقدار شکاف انرژی در سنتز SG/HT حدود ۷ درصد کمتر از سنتز HT است و در واقع انتقال-قرمز اتفاقی افتاده است. بنابراین روش سنتز SG/HT نانوکامپوزیت $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$ منجر به شکاف انرژی نازک‌تری نسبت به روش سنتز HT شده‌است و می‌تواند با جذب بالای نور مرئی برای تولید جفت‌های الکترون-حفره فعالیت فوتوکاتالیستی مناسب‌تری داشته باشد.

چون سنتز گرافن اکساید که در نمونه‌ها به کار برده شده است از اهمیت بالایی برخوردار است بنابراین از طیف سنجی رامان که یک ابزار طیف سنجی بسیار قوی است برای تعیین خصوصیات GO استفاده کردیم. دو ویژگی اصلی طیف رامان گرافن اکساید یکی وجود باند D (1350 cm^{-1}) که به حضور نقص‌ها مرتبط است و ناشی از حالت تنفس فوتون‌ها از تقارن A_{1g} است و دیگری وجود باند G (1580 cm^{-1}) که به ناشی از پراکندگی مرتبه اول فونون E_{2g} اتم‌های کربن sp^2 است. باند 2D به نحوه حضور لایه‌های GO در نمونه مربوط است [۴۷، ۴۸]. طیف رامان گرافن اکساید در شکل ۳ (راست) نشان داده شده است. همانطوری که از این شکل مشاهده می‌گردد پیک‌های اصلی که در طیف رامان باید دیده شود در 1351 cm^{-1} (باند D)، 1602 cm^{-1} (باند G) و 2706 cm^{-1} (باند 2D) مشاهده گردید. علاوه بر این نسبت شدت باند D (I_D) به شدت باند G (I_G) که بیانگر سطح اختلال گرافن است، برای نمونه گرافن اکساید سنتز شده نسبت I_D/I_G مقدار ۰/۸۸ بدست آمد که بسیار به انرژی برانگیختگی لیزر وابسته است و بیانگر سنتز باکیفیت گرافن اکساید است و با نتایج

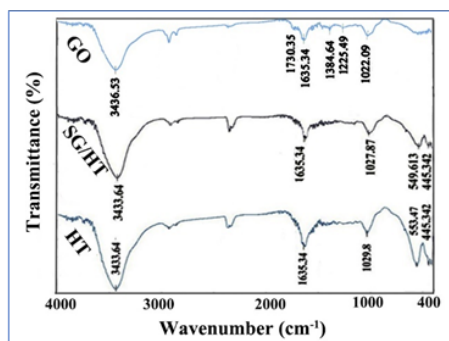
اکساید احیاشده می‌شود، بنابراین تغییر رنگ یا رنگ سیاه نمونه که در اثر واکنش هیدروترمال گرافن اکساید حاوی نمونه منجر گردیده است را می‌توان به ترمیم جزئی شبکه π بین صفحه‌های گرافن اکساید نسبت داد [۴۲].

شکل ۲ (ب) طیف جذب اپتیکی نانوکامپوزیت $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$ ناشی از سنتزهای HT و SG/HT را نشان می‌دهد. همانطوری که از شکل مشخص است یک پیک پهن جذب در طول موج حدود 500 nm در سنتزهای HT و SG/HT دیده می‌شود. جذب در این طول موج با کارهایی که قبلاً انجام شده است مطابقت دارد [۴۳]. شکاف انرژی نانوکامپوزیت $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$ سنتز شده به روش های HT و SG/HT همانطور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود با استفاده از نمودار تاک محاسبه گردید [۴۴]. معادله استفاده شده $(\alpha h\nu)n = A(h\nu - E_g)$ است که در این رابطه A ثابت است، $h\nu$ انرژی فوتون جذبی برحسب الکترون ولت، α ضریب جذب اپتیکی، E_g شکاف انرژی و مقدار n برای گذار مستقیم برابر ۲ و برای گذار غیرمستقیم برابر ۱/۲ است [۴۵]. شکاف انرژی بدست آمده مطابق با نمودار تاک برای نانوکامپوزیت $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$ سنتز شده به روش‌های HT و SG/HT به ترتیب 2.05 eV و 2.55 eV (۲/۵۵ و ۲/۴) محاسبه گردید. شکاف انرژی نانوذرات به انتقال الکترونی از نوار ظرفیت (که اوربیتال $2p$ اکسیژن می‌باشد) به نوار رسانش (که اوربیتال $3d$ آهن می‌باشد) $\text{O}_{2p} \rightarrow \text{Fe}_{3d}$ مرتبط است [۴۶]. همانطور که از نتایج مشخص است هر دو روش سنتز در محدوده مرئی جذب خوبی دارند و می‌توانند به عنوان فوتوکاتالیست مورد

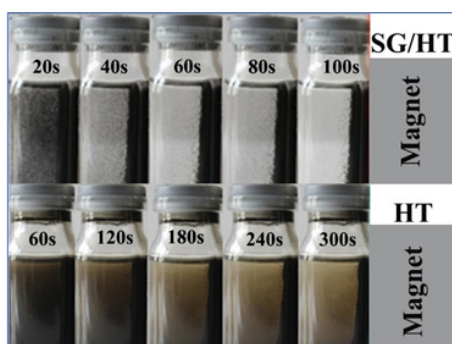
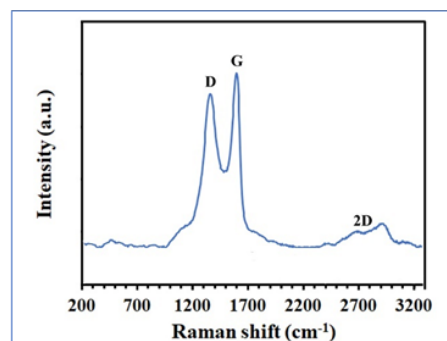


شکل ۲: (الف) تغییر رنگ گرافن اکساید به نانوکامپوزیت سیاه $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$. (ب) طیف جذب اپتیکی نانوکامپوزیت $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$ ناشی از سنتزهای HT و SG/HT و نانوذرات خالص ZnFe_2O_4 . نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون ($h\nu$) جهت شکاف انرژی ناشی از (ب) نانوذرات خالص ZnFe_2O_4 (ج) نانوکامپوزیت $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$ و (د) نانوکامپوزیت $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$ سنتز شده به روش SG/HT.

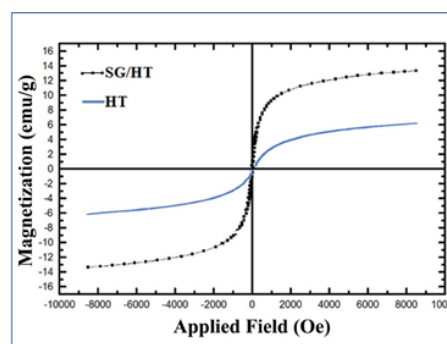
Fe-O مربوط هستند [۵۲]، نمایان شده است. این نتایج احیا موثر GO و همچنین شکل‌گیری کامپوزیت بین صفحه‌های rGO و نانوذرات ZnFe₂O₄ را برای هر دو روش سنتز SG/HT و HT اثبات می‌کند. خاصیت مغناطیسی نانو کامپوزیت ZnFe₂O₄@rGO بوسیله VSM و آهنربا با قدرت یک تسلا مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۵ (راست) حلقه‌های هسترزیس مغناطیسی نمونه‌ها را نشان می‌دهد. مغناطش اشباع نانو کامپوزیت ZnFe₂O₄@rGO ناشی از سنتزهای HT و SG/HT به ترتیب حدود ۱۴ و ۶ emu/g و دمای اتاق بدست آمد. علاوه بر این این منحنی بیانگر خاصیت سوپرپارامغناطیسی نمونه‌های سنتز شده به روش‌های HT و SG/HT است که در اثر اندازه کوچک نمونه‌ها ایجاد می‌گردد. از طرفی دیگر، با استفاده از آهنربا یک تسلا همانطوری که در شکل ۵ (چپ) مشاهده می‌شود در سنتز SG/HT نانو کامپوزیت در طی زمان حدود ۱۰۰ s در سمت آهنربا جمع گردید در صورتیکه در سنتز HT نانو کامپوزیت در طی زمان حدود ۳۰۰ s در سمت آهنربا جمع گردید. نتایج بدست آمده از بررسی خاصیت مغناطیسی بیانگر این است که نانو کامپوزیت ZnFe₂O₄@rGO سنتز شده به روش SG/HT حدود ۳ برابر خاصیت مغناطیسی بیشتری نسبت به نمونه سنتز شده به روش HT ایجاد می‌کند. این نتیجه می‌تواند با نتایج بدست آمده از اندازه ذرات که بوسیله TEM مشخص گردید در توافق باشد، یعنی اندازه ذرات بزرگتر و کلوخه‌ای شدن نانوذرات باعث افزایش خاصیت مغناطیسی در سنتز SG/H گردیده است.



شکل ۳: (راست) طیف رامان گرافن اکساید و (چپ) طیف‌های FTIR صفحات GO و نانو کامپوزیت ZnFe₂O₄@rGO ناشی از سنتزهای HT و SG/HT



شکل ۴: (راست) حلقه‌های هسترزیس مغناطیسی، (چپ) اثر آهنربا (شدت ۱ تسلا) در رسوب، نانو کامپوزیت ZnFe₂O₄@rGO ناشی از سنتزهای HT و SG/HT



بدست آمده برای گرافن اکساید مطابقت دارد [۴۹].

طیف‌های FTIR گرافن اکساید و نانو کامپوزیت ZnFe₂O₄@rGO ناشی از سنتزهای HT و SG/HT در شکل ۴ (چپ) نشان داده شده است. برای گرافن اکساید پیک‌ها در حدود ۳۴۳۳ cm⁻¹ که به باند کششی O-H مربوط است، در حدود ۱۷۳۰ cm⁻¹ که به باند کششی C=O کربونیل و گروه کربونیل مربوط می‌شود، در حدود ۱۶۳۵ cm⁻¹ که به ارتعاش‌های اسکلتی C=C گرافیت اکسید نشده یا باقیماندن خاصیت sp² کربن گرافیت مربوط است، در حدود ۱۳۸۴ cm⁻¹ که به جذب خمشی گروه کربوکسیل O=C-O مربوط است، در ۱۲۲۵ cm⁻¹ که به ارتعاش‌های کششی C-O اپوکساید مربوط است و در حدود ۱۰۲۲ cm⁻¹ که به ارتعاش‌های کششی C-O از گروه‌های آلکوکسی مربوط می‌شود، ظاهر گردیدند [۵۰، ۵۱]. فقدان اکثر باندهای جذب مربوط به گروه‌های اکسیژن در طیف FTIR نانو کامپوزیت ZnFe₂O₄@rGO سنتز شده به روش‌های HT و SG/HT نسبت به طیف گرافن اکساید بیانگر احیا در نتیجه واکنش هیدروترمال می‌باشد. در این دو روش سنتز پیک مشاهده شده در حدود ۱۶۳۵ cm⁻¹ به ارتعاش‌های اسکلتی C=C گرافن اکساید در نانو کامپوزیت ZnFe₂O₄@rGO مربوط می‌شود. همچنین، ارتعاش‌های یون‌ها در شبکه بلوری به طور معمول در محدوده ۴۰۰ تا ۱۰۰۰ cm⁻¹ ظاهر می‌گردد. در اینجا، برای نانو کامپوزیت ZnFe₂O₄@rGO ناشی از سنتزهای HT و SG/HT به ترتیب در حدود ۵۵۰ و ۵۵۳ cm⁻¹ که مربوط می‌شود به حضور ارتعاش‌های کششی چهاروجهی Zn²⁺ مد Zn-O و به طور مشابه در ۴۲۰ cm⁻¹ که به ارتعاش‌های کششی هشت وجهی Fe³⁺ مد

۴- نتیجه گیری

نانو کامپوزیت $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$ با موفقیت بوسیله روش تک مرحله‌ای HT و روش دو مرحله‌ای SG/HT سنتز گردید. ریخت و شکل صفحه‌های GO، نانوذرات ZnFe_2O_4 و نانو کامپوزیت $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$ بوسیله SEM و TEM برای سنتزهای HT و SG/HT نشان دادند اندازه نانوذرات سنتز شده به روش SG/HT حدود ۲ برابر بزرگتر از اندازه نانوذرات سنتز شده به روش HT است. از مقایسه این دو روش سنتز مشاهده گردید سنتز HT در مقایسه با سنتز SG-HT منجر به پوشش یکنواخت‌تر، با اندازه کوچکتر و بدون کلوخه‌ای شدن نانوذرات می‌گردد. از نتایج طیف جذب اپتیکی نانو کامپوزیت $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$ سنتز شده به روش‌های HT و SG/HT مشخص شد هر دو روش سنتز در محدوده مرئی جذب خوبی دارند و می‌توانند به عنوان فوتوکاتالیست مورد استفاده قرار گیرند. از مقایسه مقادیر بدست آمده برای شکاف انرژی نمونه‌ها مشخص شد مقدار شکاف انرژی در سنتز SG/HT حدود ۷ درصد کمتر از سنتز HT است و در واقع انتقال-قرمز اتفاق افتاده است. با توجه به نتایج حاصل از طیف رامان برای نمونه گرافن اکساید سنتز شده، نسبت I_D/I_G مقدار ۰/۸۸ بدست آمد که بیانگر سنتز باکیفیت گرافن اکساید است. نتایج حاصل از طیف FTIR، احیا موثر GO و همچنین شکل‌گیری کامپوزیت بین صفحه‌های rGO و نانوذرات ZnFe_2O_4 را برای هر دو روش سنتز SG/HT و HT اثبات کرد و همچنین پیک های بدست آمده از این طیف به خوبی بیانگر پیوندها و مدهای $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$ بود. نتایج بدست آمده از بررسی خاصیت مغناطیسی VSM و آهنربا با شدت T ۱، که هر دو روش سنتز منجر به ایجاد مواد با خاصیت سوپراپارامغناطیسی شده و نمونه سنتز شده به روش SG/HT حدود ۳ برابر خاصیت مغناطیسی بیشتری نسبت به نمونه سنتز شده به روش HT ایجاد نمود. با توجه به نتایج بدست آمده از این تحقیق می‌توان گفت برای کاربردهای درمانی به روش فوتوترمال که اندازه ذرات و یکنواختی نانو ذرات $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$ در کنار سلول اهمیت دارد روش تک مرحله‌ای HT، و برای کاربردهای فوتوکاتالیستی و عامل کنتراست در MRI که خاصیت فوتوکاتالیستی و مغناطیسی بالاتر مدنظر باشد روش دو مرحله‌ای SG/HT می‌تواند انتخاب مناسبتری باشد.

۵- مراجع

- [1] S. Korkmaz, İ.A. Kariper, Graphene and graphene oxide based aerogels: Synthesis, characteristics and supercapacitor applications, *Journal of Energy Storage*, 27 (2020) 101038.
- [2] Ö. Güler, N. Bağcı, A short review on mechanical properties of graphene reinforced metal matrix composites, *Journal of Materials Research and Technology*, In Press (2020)
- [3] C.H.A. Tsang, H. Huang, J. Xuan, H. Wang, D.Y.C. Leung, Graphene materials in green energy applications: Recent development and future perspective, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 120 (2020) 109656.
- [4] M. Yang, Y. Liu, T. Fan, D. Zhang, Metal-graphene interfaces in epitaxial and bulk systems: A review, *Progress in Materials Science*, 110 (2020) 100652.
- [5] K.C. Wasalathilake, H. Li, L. Xu, C. Yan, Recent advances in graphene based materials as anode materials in sodium-ion batteries, *Journal of Energy Chemistry*, 42 (2020) 91-107.
- [6] M. Tabandeh-Khorshid, K. Ajay, E. Omrani, C. Kim, P. Rohatgi, Synthesis, characterization, and properties of graphene reinforced metal-matrix nanocomposites, *Composites Part B: Engineering*, 183 (2020) 107664.
- [7] H. Chi, K. Murali, T. Li, S. Thomas, Recent advances in graphene based photoresponsive materials, *Progress in Natural Science: Materials International*, 29 (2019) 603-611.
- [8] A. Elreedy, M. Fujii, M. Koyama, K. Nakasaki, A. Tawfik, Enhanced fermentative hydrogen production from industrial wastewater using mixed culture bacteria incorporated with iron, nickel, and zinc-based nanoparticles, *Water research*, 151 (2019) 349-361.
- [9] S.S. Latthe, R.S. Sutar, V.S. Kodag, A.K. Bhosale, A.M. Kumar, K. Kumar Sadasivuni, R. Xing, S. Liu, Self – cleaning superhydrophobic coatings: Potential industrial applications, *Progress in Organic Coatings*, 128 (2019) 52-58.
- [10] H. Qiu, M. Ye, Q. Zeng, W. Li, J. Fortner, L. Liu, L. Yang, Fabrication of agricultural waste supported UiO-66 nanoparticles with high utilization in phosphate removal from water, *Chemical Engineering Journal*, 360 (2019) 621-630.
- [11] X. He, H. Deng, H.-m. Hwang, The current application of nanotechnology in food and agriculture, *Journal of Food and Drug Analysis*, 27 (2019) 1-21.
- [12] N. Jafarzadeh, M. Nadafan, R. Malekfar, A. Shakeri-Zadeh, A. Meidanchi, S. Eynali, Structural, optical and dielectric studies of Ag nanoparticles decorated by herceptin, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 114 (2019) 113562.
- [13] A. Meidanchi, A. Jafari, Synthesis and characterization of high purity Ta₂O₅ nanoparticles by laser ablation and its antibacterial properties, *Optics & Laser Technology*, 111 (2019) 89-94.
- [14] J. Kim, H.Y. Kim, S.Y. Song, S.-h. Go, H.S. Sohn, S. Baik, M. Soh, K. Kim, D. Kim, H.-C. Kim, N. Lee, B.-S. Kim, T. Hyeon, Synergistic Oxygen Generation and Reactive Oxygen Species Scavenging by Manganese Ferrite/Ceria Co-decorated Nanoparticles for Rheumatoid Arthritis Treatment, *ACS Nano*, 13 (2019)

3206-3217.

[15] K. Vamvakidis, S. Mourdikoudis, A. Makridis, E. Paulidou, M. Angelakeris, C. Dendrinos-Samara, Magnetic hyperthermia efficiency and MRI contrast sensitivity of colloidal soft/hard ferrite nanoclusters, *Journal of Colloid and Interface Science*, 511 (2018) 101-109.

[16] M. Amiri, K. Eskandari, M. Salavati-Niasari, Magnetically retrievable ferrite nanoparticles in the catalysis application, *Advances in Colloid and Interface Science*, 271 (2019) 101982.

[17] M. Amiri, M. Salavati-Niasari, A. Akbari, Magnetic nanocarriers: Evolution of spinel ferrites for medical applications, *Advances in Colloid and Interface Science*, 265 (2019) 29-44.

[18] E. Umut, M. Coşkun, F. Pineider, D. Berti, H. Güngüneş, Nickel ferrite nanoparticles for simultaneous use in magnetic resonance imaging and magnetic fluid hyperthermia, *Journal of Colloid and Interface Science*, 550 (2019) 199-209.

[19] M. Albino, E. Fantechi, C. Innocenti, A. López-Ortega, V. Bonanni, G. Campo, F. Pineider, M. Gurioli, P. Arosio, T. Orlando, G. Bertoni, C. de Julián Fernández, A. Lascialfari, C. Sangregorio, Role of Zn²⁺ Substitution on the Magnetic, Hyperthermic, and Relaxometric Properties of Cobalt Ferrite Nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry C*, 123 (2019) 6148-6157.

[20] X. Hao, B. Wang, C. Ma, F. Liu, X. Yang, T. Liu, X. Liang, C. Yang, H. Zhu, G. Lu, Mixed potential type sensor based on stabilized zirconia and Co_{1-x}Zn_x Fe₂O₄ sensing electrode for detection of acetone, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 255 (2018) 1173-1181.

[21] M.I.A. Abdel Maksoud, G.S. El-Sayyad, A.H. Ashour, A.I. El-Batal, M.S. Abd-Elmonem, H.A.M. Hendawy, E.K. Abdel-Khalek, S. Labib, E. Abdeltwab, M.M. El-Okri, Synthesis and characterization of metals-substituted cobalt ferrite [M_x Co_(1-x) Fe₂O₄; (M = Zn, Cu and Mn; x = 0 and 0.5)] nanoparticles as antimicrobial agents and sensors for Anagrelide determination in biological samples, *Materials Science and Engineering: C*, 92 (2018) 644-656.

[22] N. Hamdaoui, Y. Azizian-Kalandaragh, M. Khelifi, L. Beji, Cd-doping effect on morphologic, structural, magnetic and electrical properties of Ni_{0.6-x}Cd_xMg_{0.4}Fe₂O₄ spinel ferrite (0 ≤ x ≤ 0.4), *Journal of Alloys and Compounds*, 8 (2019) 964-970.

[23] K.-T. Chen, H.-Y. Chen, C.-J. Tsai, Mesoporous Sn/Mg doped ZnFe₂O₄ nanorods as anode with enhanced Li-ion storage properties, *Electrochimica Acta*, 319 (2019) 577-586.

[24] Z.-S. Wu, W. Ren, L. Wen, L. Gao, J. Zhao, Z. Chen, G. Zhou, F. Li, H.-M. Cheng, Graphene Anchored with Co₃O₄ Nanoparticles as Anode of Lithium Ion Batteries with Enhanced Reversible Capacity and Cyclic Performance, *ACS Nano*, 4 (2010) 3187-3194.

[25] K. Zhou, Y. Zhu, X. Yang, C. Li, One-pot preparation of graphene/Fe₃O₄ composites by a solvothermal reaction, *New Journal of Chemistry*, 34 (2010) 2950-2955.

[26] S.-M. Paek, E. Yoo, I. Honma, Enhanced Cyclic Performance and Lithium Storage Capacity of SnO₂/Graphene Nanoporous Electrodes with Three-Dimensionally Delaminated Flexible Structure, *Nano Letters*, 9 (2009) 72-75.

[27] D. Wang, D. Choi, J. Li, Z. Yang, Z. Nie, R. Kou, D. Hu, C. Wang, L.V. Saraf, J. Zhang, I.A. Aksay, J. Liu, Self-Assembled TiO₂-Graphene Hybrid Nanostructures for Enhanced Li-Ion Insertion, *ACS Nano*, 3 (2009) 907-914.

[28] H.-P. Cong, J.-J. He, Y. Lu, S.-H. Yu, Water-soluble magnetic-functionalized reduced graphene oxide sheets: in situ synthesis and magnetic resonance imaging applications, *Small*, 6 (2010) 169-173.

[29] G. Wang, Y. Ma, Z. Wei, M. Qi, Development of multifunctional cobalt ferrite/graphene oxide nanocomposites for magnetic resonance imaging and controlled drug delivery, *Chemical Engineering Journal*, 289 (2016) 150-160.

[30] N.A. Kumar, H.-J. Choi, Y.R. Shin, D.W. Chang, L. Dai, J.-B. Baek, Polyaniline-Grafted Reduced Graphene Oxide for Efficient Electrochemical Supercapacitors, *ACS Nano*, 6 (2012) 1715-1723.

[31] Y. Fu, X. Wang, Magnetically Separable ZnFe₂O₄-Graphene Catalyst and its High Photocatalytic Performance under Visible Light Irradiation, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50 (2011) 7210-7218.

[32] W. Hong, L. Li, R. Xue, X. Xu, H. Wang, J. Zhou, H. Zhao, Y. Song, Y. Liu, J. Gao, One-pot hydrothermal synthesis of Zinc ferrite/reduced graphene oxide as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction, *Journal of Colloid and Interface Science*, 485 (2017) 175-182.

[33] Y. Yang, H. Shi, Y. Wang, B. Shi, L. Guo, D. Wu, S. Yang, H. Wu, Graphene oxide/manganese ferrite nanohybrids for magnetic resonance imaging, photothermal therapy and drug delivery, 30 (2016) 810-822.

[34] Y. Jia, C. Wu, B.W. Lee, C. Liu, S. Kang, T. Lee, Y.C. Park, R. Yoo, W. Lee, Magnetically separable sulfur-doped SnFe₂O₄/graphene nanohybrids for effective photocatalytic purification of wastewater under visible light, *Journal of Hazardous Materials*, 338 (2017) 447-457.

[35] S. Qamar, M.N. Akhtar, W. Aleem, Z.u. Rehman, A.H. Khan, A. Ahmad, K.M. Batoo, M. Aamir, Graphene anchored Ce doped spinel ferrites for practical and technological applications, *Ceramics International*, 46 (2020) 7081-7088.

[36] T. Arun, S.K. Verma, P.K. Panda, R.J. Joseyphus, E. Jha, A. Akbari-Fakhrabadi, P. Sengupta, D.K. Ray, V.S. Benitha, K. Jeyasubramanyan, P.V. Satyam, Facile synthesized novel hybrid graphene oxide/cobalt ferrite magnetic nanoparticles based surface coating material inhibit bacterial secretion pathway for antibacterial effect, *Materials Science and Engineering: C*, 104 (2019) 109932.

[37] N. Diez, A. Śliwak, S. Gryglewicz, B. Grzyb, G. Gryglewicz, Enhanced reduction of graphene oxide by high-pressure hydrothermal treatment, *Rsc Advances*, 5 (2015) 81831-81837.

[38] Y. Zhou, Q. Bao, L.A.L. Tang, Y. Zhong, K.P. Loh, Hydrothermal Dehydration for the "Green" Reduction of Exfoliated Graphene Oxide to Graphene and Demonstration of Tunable Optical Limiting Properties, *Chemistry of Materials*, 21 (2009) 2950-2956.

[39] Y. Fu, H. Chen, X. Sun, X. Wang, Combination of cobalt fer-

rite and graphene: High-performance and recyclable visible-light photocatalysis, *Applied Catalysis B: Environmental*, 111-112 (2012) 280-287.

[40] H.-H. Huang, K.K.H. De Silva, G.R.A. Kumara, M. Yoshimura, Structural Evolution of Hydrothermally Derived Reduced Graphene Oxide, *Scientific Reports*, 8 (2018) 6849.

[41] S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon*, 45 (2007) 1558-1565.

[42] D. Li, M.B. Müller, S. Gilje, R.B. Kaner, G.G. Wallace, Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets, *Nature nanotechnology*, 3 (2008) 101-105.

[43] H. Dang, Y. Qiu, Z. Cheng, W. Yang, H. Wu, H. Fan, X. Dong, Hydrothermal preparation and characterization of nanostructured CNTs/ZnFe₂O₄ composites for solar water splitting application, *Ceramics International*, 42 (2016) 10520-10525.

[44] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium, 15 (1966) 627-637.

[45] M. Xu, H. Niu, J. Huang, J. Song, C. Mao, S. Zhang, C. Zhu, C. Chen, Facile synthesis of graphene-like Co₃S₄ nanosheet/Ag₂S nanocomposite with enhanced performance in visible-light photocatalysis, *Applied Surface Science*, 351 (2015) 374-381.

[46] J. Feng, L. Su, Y. Ma, C. Ren, Q. Guo, X. Chen, CuFe₂O₄ magnetic nanoparticles: A simple and efficient catalyst for the reduction of nitrophenol, *Chemical Engineering Journal*, 221 (2013) 16-24.

[47] M.S. Dresselhaus, A. Jorio, M. Hofmann, G. Dresselhaus, R. Saito, Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy, *Nano Letters*, 10 (2010) 751-758.

[48] A.C. Ferrari, Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, *Solid State Communications*, 143 (2007) 47-57.

[49] M. Ren, X. Wang, C. Dong, B. Li, Y. Liu, T. Chen, P. Wu, Z. Cheng, X. Liu, Reduction and transformation of fluorinated graphene induced by ultraviolet irradiation, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17 (2015) 24056-24062.

[50] H.-P. Cong, X.-C. Ren, P. Wang, S.-H. Yu, Macroscopic Multifunctional Graphene-Based Hydrogels and Aerogels by a Metal Ion Induced Self-Assembly Process, *ACS Nano*, 6 (2012) 2693-2703.

[51] C. Zhu, S. Guo, Y. Fang, S. Dong, Reducing Sugar: New Functional Molecules for the Green Synthesis of Graphene Nanosheets, *ACS Nano*, 4 (2010) 2429-2437.

[52] P. Laokul, V. Amornkitbamrung, S. Seraphin, S. Maensiri, Characterization and magnetic properties of nanocrystalline Cu-Fe₂O₄, NiFe₂O₄, ZnFe₂O₄ powders prepared by the Aloe vera extract solution, *Current Applied Physics*, 11 (2011) 101-108.