

ساخت نانوکامپوزیت $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{RGO}$ به روش حلالی-حرارتی و بررسی اثر غلظت گرافن بر خواص ساختاری و فعالیت فوتوکاتالیستی آن

شیوا عزیزی؛ دانشگاه شهید چمران اهواز، دانشکده علوم، گروه فیزیک
ایرج کاظمی نژاد*؛ دانشگاه شهید چمران اهواز، مرکز تحقیقات لیزر و پلاسما

دریافت: ۹۷/۱/۲۵

پذیرش: ۹۷/۳/۱۲

چکیده

در این تحقیق ابتدا اکسید گرافن به روش شیمیایی هامرز-آفمن ساخته شده است و به عنوان پیش ماده جهت تهیه ورقه‌های گرافن در نانوکامپوزیت گرافن- $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ مورد استفاده قرار گرفته است. نانوذرات هماتیت روی سطح ورقه‌های گرافن با غلظت‌های متفاوت به‌طور موفقیت‌آمیزی به روش حلالی-حرارتی رشد داده شدند. خواص ساختاری و مورفولوژی نمونه‌ها توسط الگوی پراش پرتوی ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، اسپکتروفتومتری تبدیل فوری مادون قرمز (FT-IR) مورد مشخصه‌یابی قرار گرفت. در ادامه فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌ها در تجزیه رنگ قرمز کنگو با استفاده از طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی (UV-vis) مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت‌های $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{RGO}$ در مقایسه با نمونه خالص $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ، فعالیت فوتوکاتالیستی بهتری را دارند.

کلیدواژگان: فوتوکاتالیست- نانوکامپوزیت گرافن/ $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ - هماتیت- حلالی حرارتی، رنگ قرمز کنگو

مقدمه

در سال‌های اخیر، سلامتی بشر به علت آلودگی‌های آب و هوایی به طور جدی در معرض خطر قرار گرفته است. به همین دلیل تعداد زیادی از محققان با مطالعه بر روی مواد فوتوکاتالیستی سعی بر این دارند تا محیط زیست را از این آلودگی‌ها برهانند تا گامی مؤثر هم در راستای سلامتی انسان و هم در راستای جایگزینی منابع انرژی جدید به جای سوخت‌های فسیلی بردارند [۱-۲]. نانو ساختارهای اکسید آهن با قدرت فوتوکاتالیستی زیاد به علت نسبت سطح به حجم بسیار بالا به عنوان یکی از فناوری‌های کلیدی در کنترل آلودگی‌های محیطی به شمار می‌روند [۳-۴]. در سال ۲۰۱۲ ژانگ و همکارانش نانوذرات اکسید آهن دوکی شکلی را به روش شیمیایی ساختند و برای تجزیه رودامین مورد آزمایش قرار دادند. آنان دریافتند که فعالیت فوتوکاتالیستی نانوذرات اکسید آهن به میزان بسیار زیادی در اثر جفت شدن با نیم‌رسانای دیگری مثل اکسیدروی می‌تواند بهبود پیدا کند [۵]. همچنین در سال ۲۰۱۳ کاتو و همکارانش با ساخت آرایه‌های منظمی از نانولوله‌های اکسید آهن دریافتند که خواص فوتوکاتالیستی این نانوساختارها در تجزیه کلروفنول

*نویسنده مسئول: I.Kazeminezhad@scu.ac.ir

به شدت وابسته به قطر نانولوله‌های اکسید آهن می‌باشد. در واقع هرچه قطر نانولوله‌ها کمتر باشد بازده فعالیت فوتوکاتالیستی نیز بیش‌تر خواهد شد [۶]. گرافن یک آلوتروپ دو بعدی از کربن با ساختار صفحه‌ای لانه‌زنبوری است [۷] که مشاهده‌ی اثر کوانتومی هال در دمای اتاق، تحرک الکترونی خیلی بالا [۸-۹]، مقاومت مکانیکی بالا، انعطاف‌پذیری بالا و نسبت سطح به جرم بالا و صفر بودن گاف انرژی [۱۰-۱۲] از جمله خواص ویژه آن به‌شمار می‌آیند. از سویی در طول چند سال گذشته هماتیت ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) به‌عنوان یک نیم‌رسانای نوع n با گاف انرژی ۲٫۱eV به‌دلیل هزینه کم [۱۳-۱۶]، پایداری بالا و کاربردهای فراوان در محیط زیست توجه پژوهشگران زیادی را به‌خود جلب کرده است. در این پژوهش به منظور افزایش خاصیت فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت گرافن- $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ تولید و مورد استفاده قرار گرفت. صفحات گرافنی به‌دلیل رسانندگی الکتریکی بالایی که دارند باعث می‌شوند که زمان بازترکیب زوج الکترون-حفره‌های تولید شده در نیم‌رسانای هماتیت بالا رود و بار بیش‌تری باقی خواهد ماند لذا میزان تولید رادیکالهای OH افزایش می‌یابد که این به نوبه خود منجر به افزایش خاصیت فوتوکاتالیستی می‌گردد. بنابراین بازده خاصیت فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت گرافن/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ نسبت به هماتیت خالص افزایش یابد.

۱- کارهای آزمایشگاهی

۱-۱ مواد

در این تحقیق از اکسید گرافن به‌عنوان پیش ماده استفاده می‌شود، مواد جهت ساخت اکسیدگرافن عبارتند از: پودر گرافیت، سدیم نیترات (NaNO_3 , 99%)، سولفوریک اسید (H_2SO_4 , 98%)، هیدروژن پراکسید (H_2O_2 , 30%)، هیدروکلریک اسید (HCl)، پتانسیم پرمنگنات (KMnO_4 , 99%) و مواد مورد استفاده جهت ساخت نانوکامپوزیت $\text{RGO}-\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ عبارتند از: اتانول (99%)، نیترات آهن ۹آبه ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) و استات سدیم ۳آبه ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

۲-۱ روش آماده سازی

۱-۲-۱ ساخت گرافیت اکسید (GO)

به‌منظور ساخت اکسید گرافیت به‌روش هامرز [۱۷] مقداری پودر گرافیت، سدیم نیترات و اسید سولفوریک ۹۸٪ را با استفاده از همزن مغناطیسی به‌آرامی با یکدیگر مخلوط می‌کنیم و از آنجایی که واکنش پتانسیم پرمنگنات با محلول بالا گرمازا می‌باشد، قبل از اضافه کردن آن، ابتدا محلول را در یک حمام آب یخ قرار می‌دهیم. پس از آن به‌مدت معین محلول را در دمای 35°C نگه می‌داریم که در این مرحله تغییر رنگ محلول را از قهوه‌ای به سبز مشاهده می‌کنیم، سپس با اضافه کردن آب یون‌زدایی شده دمای محلول به 100°C رسیده و دوباره پایین می‌آید. در مرحله‌ی آخر به‌منظور توقف واکنش مقداری هیدروژن پراکسید به محلول اضافه می‌شود که به‌تدریج رنگ محلول متمایل به زرد می‌شود، هرچه میزان زرد شدن بیش‌تر باشد نشان دهنده اکسیدشدگی بیش‌تر گرافیت است، در نهایت محلول به‌دست آمده را

شستشو داده و در دمای معین خشک می‌کنیم. به منظور تهیه‌ی اکسید گرافن مقداری از پودر اکسید گرافیت را با استفاده از حمام فراصوت پراکنده می‌کنیم و با خشک کردن مجدد محلول، اکسیدگرافن به دست می‌آید.

۲-۲-۱ ساخت نانوکامپوزیت RGO- α -Fe₂O₃

به منظور تهیه‌ی نانوکامپوزیت، اکسیدگرافن به واسطه‌ی حمام فراصوت در اتانول پراکنده می‌شود تا یک محلول شفاف حاصل شود، سپس نترات آهن ۹ آبه [Fe(NO₃)₃.9H₂O] را به اتانول افزوده و آن را در دمای اتاق با همزن مغناطیسی حل می‌کنیم. سپس دو محلول را با هم مخلوط کرده و استات سدیم ۳ آبه را به محلول اضافه می‌کنیم و محلول به دست آمده را به اتوکلاو منتقل کرده و آن را به مدت ۲۰ ساعت در آن با دمای ۱۸۰ °C قرار می‌دهیم. در نهایت اتوکلاو را از آن بیرون آورده تا در دمای اتاق سرد شود و محلول به دست آمده را چندین بار با آب و اتانول شست‌وشو می‌دهیم و در دمای ۷۰ °C خشک می‌کنیم. پودر به دست آمده از این روش نانوکامپوزیت RGO- α -Fe₂O₃ می‌باشد.

۳-۲-۱ بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌ها

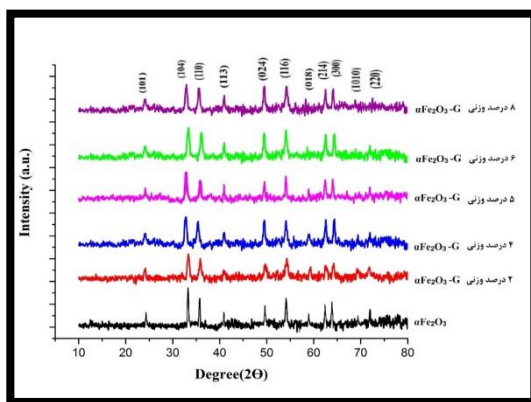
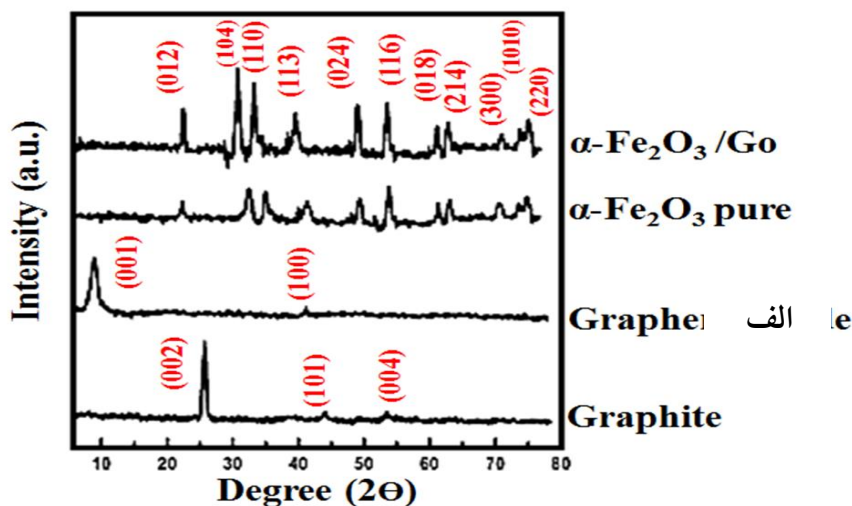
به منظور تهیه‌ی رنگ با غلظت ۲۰ mg/L، مقدار ۰/۰۲ گرم رنگ قرمز کونگو در یک لیتر آب یون‌زدایی شده حل و یک محلول کاملاً شفاف رنگی به دست آید. سپس به منظور بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی ابتدا زمان به تعادل رسیدن جذب و واجذب نمونه در تاریکی به دست آید. در واقع زمان تعادل عبارت است از حداقل زمان ممکن برای رسیدن به بیشترین جذب رنگدانه‌ها توسط نانوکامپوزیت‌ها در شرایط تاریکی. بدین منظور مقدار ۰/۰۳ گرم از نمونه در ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول رنگی توسط همزن مغناطیسی حل شد و به مدت ۱۰۵ دقیقه در تاریکی قرار گرفت و با فواصل زمانی ۱۵ دقیقه از محلول نمونه‌برداری صورت گرفت. در نهایت با بررسی طیف UV-vis نمونه‌ها، زمان به تعادل رسیدن هر نمونه تعیین گردید.

برای بررسی خاصیت فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت‌های تولید شده مجدداً نمونه‌های آب آغشته به رنگ قرمز کنگو تهیه شده و پس از گذشت زمان تاریکی جهت حصول اطمینان از اتمام روند جذب سطحی، نمونه‌ها مورد پرتو دهی اشعه فرابنفش قرار گرفتند و از آنها در زمان‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۵۰، ۷۰، ۹۰ و ۱۱۰ دقیقه نمونه‌برداری شد. پس از آن نانوکامپوزیت‌ها توسط عملیات سانتریفیوژ از نمونه‌ها جدا شدند و سپس با استفاده از طیف‌سنجی UV-vis طیف جذبی آنها تعیین شد.

۲- نتایج و بحث

۱-۲ الگوی پراش اشعه ایکس (XRD)

شکل ۱ به ترتیب از پایین به بالا الگوی پراش اشعه‌ی ایکس گرافیت طبیعی و اکسید گرافن را نشان می‌دهد. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود قله‌ی مشاهده شده در 9.68° درجه مربوط به صفحه‌ی (۰۰۱) و نشان دهنده‌ی اکسیدشدگی گرافن و فاصله‌ی بین صفحه‌ای 11.4 \AA است. دو الگوی پراش بعدی مربوط به نمونه‌های هماتیت خالص و کامپوزیت $\text{RGO}-\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ و در شکل (ب) پراش مربوط به غلظت‌های مختلف نانوکامپوزیت‌های $\text{RGO}-\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ را نشان می‌دهد. که طبق کارت استاندارد (JCPDS79-1741) قله‌های 2θ های 33.16° ، 24.15° و 35.64° ، 40.87° ، 49.47° ، 54.08° ، 54.66° ، 62.45° ، 64.01° ، 72.30° و 75.21° که به ترتیب مربوط به صفحات (۱۰۱)، (۱۰۴)، (۱۱۰)، (۱۱۳)، (۰۲۴)، (۱۱۶)، (۰۱۸)، (۲۱۴)، (۳۰۰)، (۱۰۱۰) و (۲۲۰) می‌باشند و اثری از قله اکسیدگرافن مشاهده نمی‌شود که در واقع ناشی از این است که ورقه‌های اکسید گرافن در واکنش حلالی_حرارتی تورق کامل داشته‌اند [۱۲]. در جدول (۱) اندازه تقریبی بلورک‌ها با استفاده از رابطه شرر محاسبه شده است.

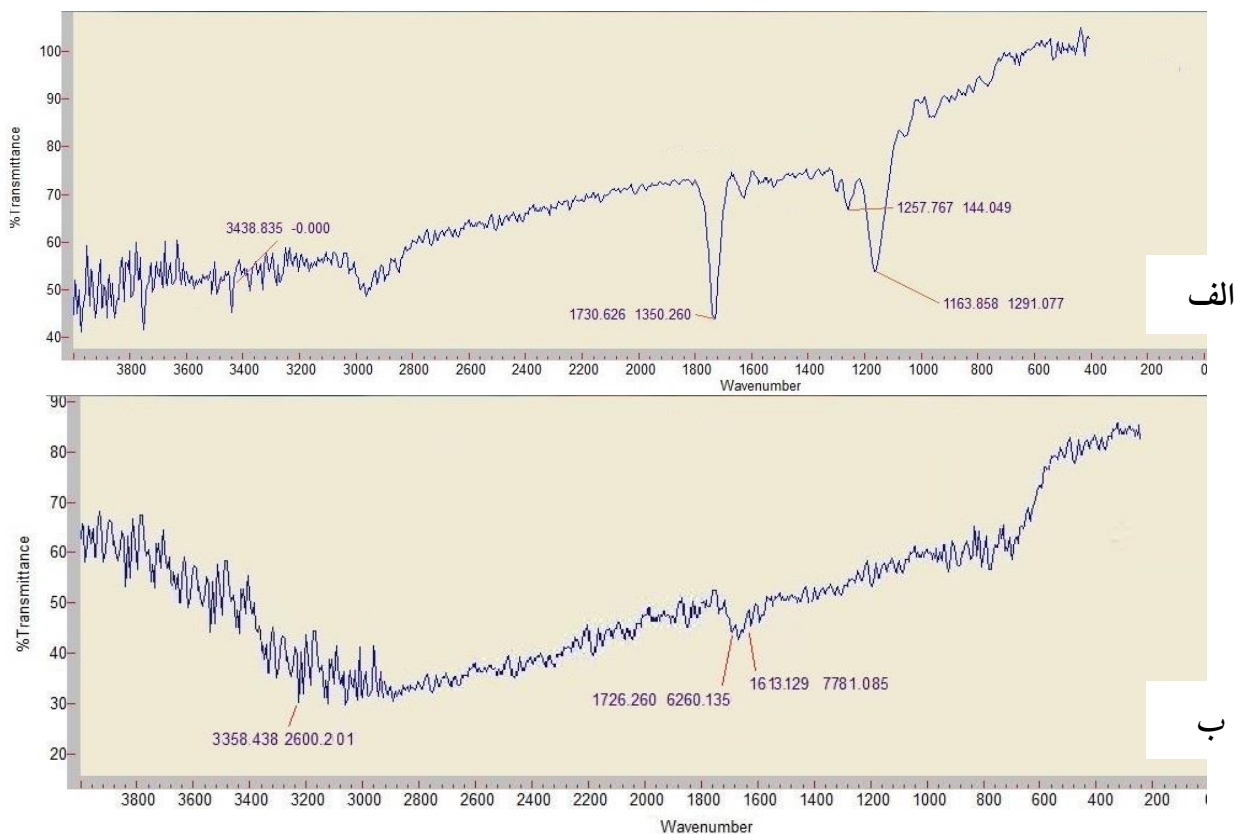


ب

شکل ۱: الف) الگوی پراش اشعه‌ی ایکس: گرافیت طبیعی، اکسید گرافن، $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ خالص، نانوکامپوزیت $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ - RGO. ب) نانوکامپوزیت $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ -RGO با غلظت‌های مختلف اکسید گرافن.

۲-۲ طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR)

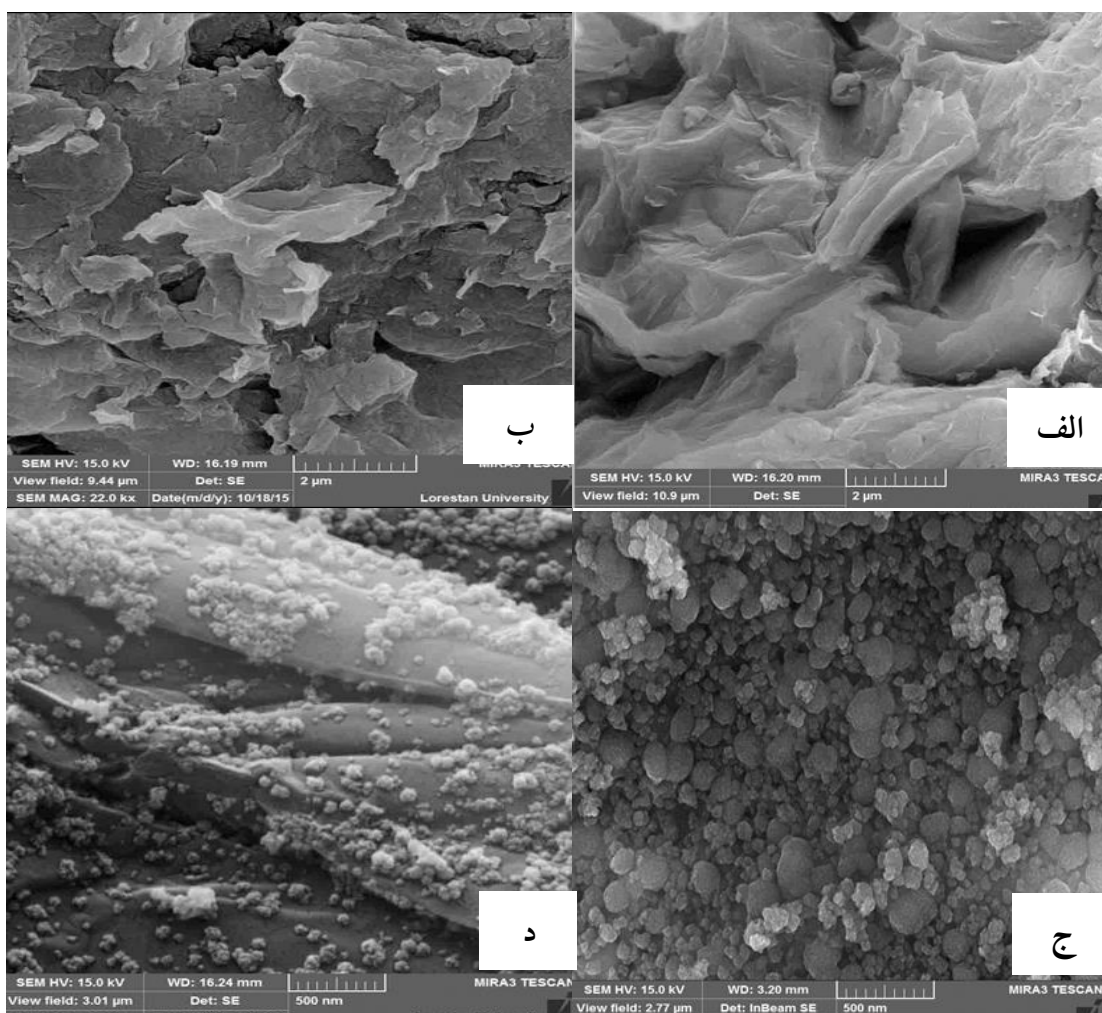
در این بخش به منظور تأیید تشکیل گرافن به بررسی گروه‌های عاملی با استفاده از طیف‌سنج مادون قرمز پرداخته شده است. نمودار شکل ۲ الف قله‌ای در اطراف 3400 cm^{-1} را نشان می‌دهد که متناظر با ارتعاش کششی گروه عاملی (OH) است و همچنین سایر قله‌ها در (COOH) 1701.4 cm^{-1} ، (C=C) 1632.6 cm^{-1} ، (OH-C) 1234.6 cm^{-1} و (O-C) 1123.2 cm^{-1} به ترتیب وجود گروه‌های عاملی کربونیل، اپوکسی و کربوکسیل را تأیید می‌کنند. در طیف مربوط به کامپوزیت (۶ درصد وزنی گرافن اکسید) شکل ۲ ب، مشاهده می‌شود که پس از انجام واکنش حلالی-حرارتی، قله‌های جذب اکسید گرافن ناپدید شده‌اند، به عبارتی دیگر پس از انجام واکنش حلالی-حرارتی شدت تمامی قله‌ها در نانوکامپوزیت نسبت به اکسید گرافن کاهش یافته است و قله 1700 مربوط به اکسید گرافن کوچک و یا حذف شده که نشان‌دهنده احیای اکسید گرافن می‌باشد.

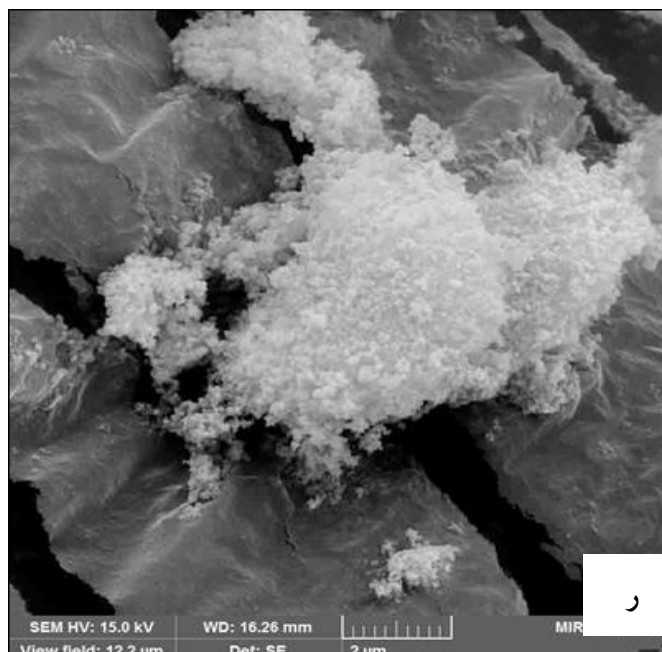


شکل ۲: طیف FT-IR مربوط به الف) اکسید گرافن و ب) نانوکامپوزیت $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ -گرافن (۶ درصد وزنی).

۳-۲ نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM)

شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (FESEM) را نشان می‌دهد. شکل الف تصویر اکسید گرافیت می‌باشد را نشان می‌دهد و شکل ب تصویر ساختار ورقه‌ای اکسید گرافن که ورقه‌های حریری مانند و چروکیده‌ای را نمایش می‌دهد. شکل ج تصویر $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ خالص را نشان می‌دهد که ذرات کروی شکلی در کنار همدیگر قرار گرفته‌اند و نهایتاً شکل د، ۳ تصاویر نانوکامپوزیت $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ -گرافن را نشان می‌دهند، که ذرات $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ بر روی صفحات گرافن به صورت پراکنده قرار گرفته‌اند. با بیشتر شدن غلظت گرافن، اندازه ذرات $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ کوچک‌تر شدند، زیرا با بیشتر شدن مکان‌های نشست (صفحات گرافنی) از توده‌ای شدن و انباشت این نانو ذرات جلوگیری می‌شود. اندازه میانگین ذرات با استفاده از نرم‌افزار Measurement تعیین شده است.





شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی الف) اکسید گرافیت ب) اکسید گرافن ج) $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ خالص د) نانو کامپوزیت $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ -گرافن با غلظت ۶ درصدوزنی ر) نانو کامپوزیت $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ -گرافن با غلظت ۲ درصد وزنی

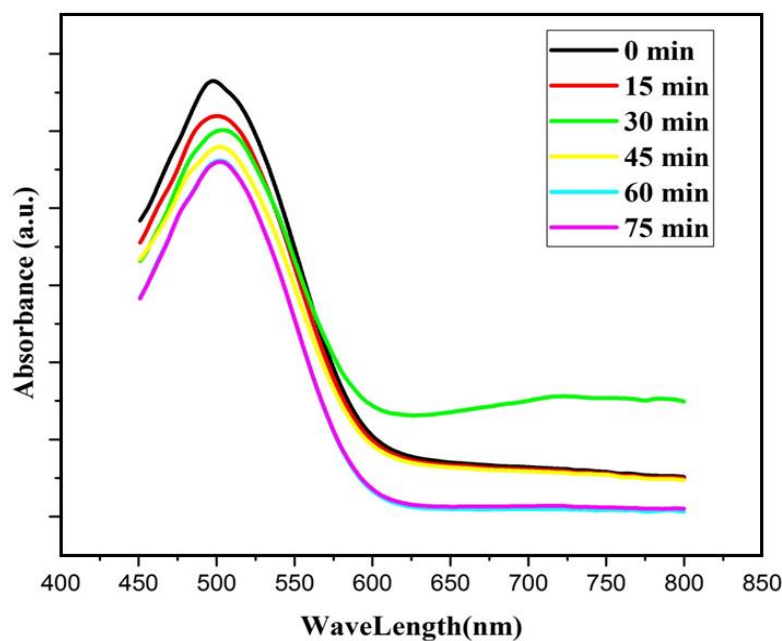
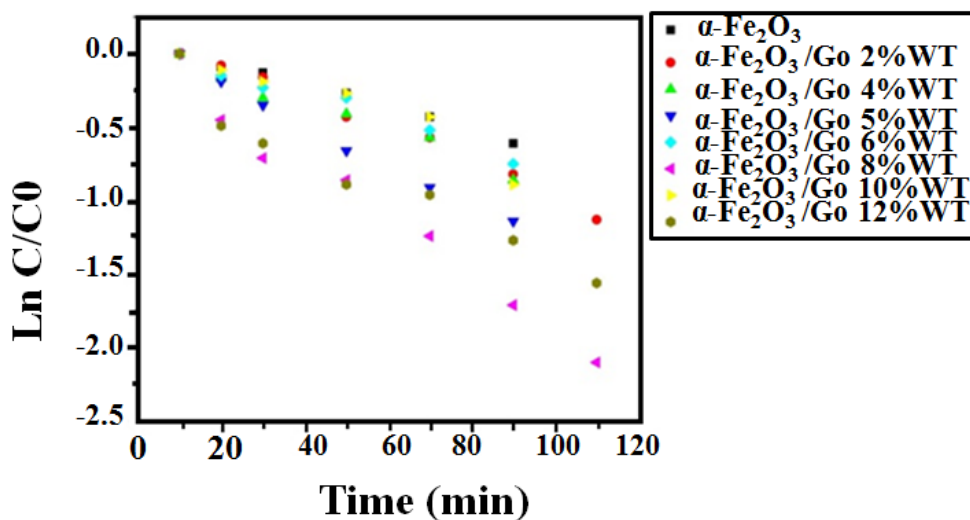
جدول (۱): مقایسه اندازه تقریبی ذرات $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ در نانو کامپوزیت‌های $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ -RGO با غلظت‌های مختلف گرافن.

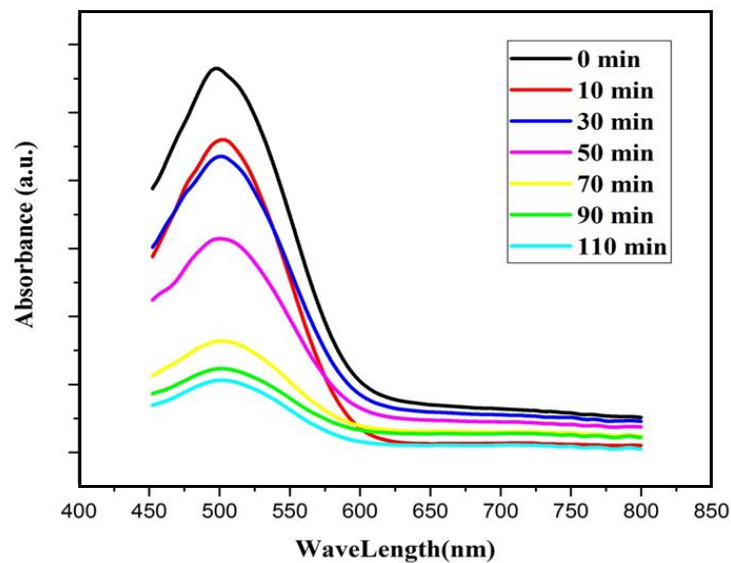
XRD (nm)	FESEM (nm)	کامپوزیت هماتیت- گرافن
۵۱	۹۵	$\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$
۴۸	۸۲	$\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ -G ۲ درصد وزنی
۳۹	۷۶	$\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ -G ۴ درصد وزنی
۳۱	۵۶	$\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ -G ۵ درصد وزنی
۲۴	۴۳	$\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ -G ۶ درصد وزنی
۱۷	۲۸	$\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ -G ۸ درصد وزنی

۲-۴ نتایج حاصل از بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی

شکل ۴ الف) نتایج اسپکتروسکوپی مربوط به جذب رنگ قرمز کنگو توسط نانو کامپوزیت‌های تولید شده در فاصله‌های زمانی مشخص در تاریکی را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود نمودارهای آبی و سرخ‌آبی روی هم افتاده‌اند که نشان دهنده تعادل در جذب سطحی ماده در تاریکی است. بدین ترتیب زمان به تعادل رسیدن و اتمام روند جذب سطحی توسط نانو کامپوزیت ۷۵ دقیقه به دست آمد. شکل ۴ ب) نتایج اسپکتروسکوپی محلول آغشته به رنگدانه است که پس از گذشت زمان تعادل تحت تابش پرتو فرابنفش قرار گرفته‌اند و در فواصل زمانی مشخص نمونه برداری شده‌اند.

شکل ۴ (ج) نتایج حاصل از تجزیه‌ی رنگ قرمز کنگو توسط $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ و نانوکامپوزیت‌های $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ -گرافن با غلظت‌های مختلف GO را نشان می‌دهد. نسبت $\ln C/C_0$ در محور عمودی بیان‌گر لگاریتم غلظت رنگ در زمان t به غلظت رنگ اولیه در لحظه‌ی شروع به تجزیه در مجاورت پرتو فرابنفش می‌باشد، در این شکل مشاهده می‌شود که نمونه‌های کامپوزیت شده با گرافن همگی خواص فوتوکاتالیستی بهتری نسبت به نمونه خالص دارند. از سویی در نانوکامپوزیت $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ -گرافن با غلظت ۸٪ GO از رنگ را در مدت ۱۱۰ دقیقه تا بیش پرتو فرابنفش ۶۰ درصد از رنگ موجود در محلول را تجزیه کرده است.





شکل ۴: الف) تجزیه رنگ در فاصله زمانی‌های مشخص در تاریکی ب) زیر تابش نور ج) مقایسه‌ی تجزیه‌ی رنگ قرمز کنگو توسط نانوکامپوزیت $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ -گرافن و $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ خالص.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش نانوکامپوزیت گرافن- $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ با غلظت‌های متفاوت گرافن به روش حلالی-حرارتی تهیه شد. نتایج XRD وجود صفحات گرافن و ساختار بلوری نانوذرات هماتیت را تایید نمود. نتایج FESEM نشان داد که هرچه درصد گرافن بیش‌تر شود، اندازه ذرات هماتیت کوچک‌تر می‌شود، زیرا با افزایش مقدار گرافن چگالی ذرات قرار گرفته بر روی سطح گرافن کاهش می‌یابد و مانع از انباشتگی و به هم چسبیدن ذرات و همچنین افزایش اندازه ذرات می‌شود. کامپوزیت $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ -گرافن موجب بهبود بخشیدن خواص جداگانه‌ی هر یک از آن‌ها می‌شود، از جمله‌ی این خواص می‌توان به خاصیت فوتوکاتالیستی اشاره کرد. نتایج حاصل از بررسی تجزیه رنگ کنگو نشان داد که کامپوزیت $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ -گرافن، فعالیت فوتوکاتالیستی بالاتری نسبت به $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ خالص دارد زیرا با حضور صفحات گرافنی رسانندگی الکتریکی سیستم بالا می‌رود و در نتیجه زمان بازترکیب زوج الکترون-حفره‌های تولید شده در نیم‌رسانای $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ افزایش می‌یابد.

منابع

1. Zeng, W. Miao, B. Lin, L. " Hydrothermal synthesis and gas sensing properties of variety low dimensional nanostructures of Physica" E: Low-dimensional Systems and Nanostructures **47**, 116-121 (2013).

2. Song, P, Wang, Q, Yang, Z. "Preparation, characterization and acetone sensing properties of Ce-doped SnO₂ hollow spheres," *Sensors and Actuators B: Chemical* **173**, 839-846 (2012).
3. Maji, S.K. Mukherjee, N. *Polyhedron*. **33**, 145 (2012).
4. Roslan, N.A. Lintang, H. Yuliati, O. L. *Materials Research Innovations*, **18**, 2014, S6.
5. Zhang, S. Wu, W. Xiao, X. Zhou, J. Ren, F. Sun, L. Jiang, C. "ACS Applied Materials and Interfaces" **4**, 3602 (2012).
6. Kato, R. Komatsu, T. "Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials" **23**, 167 (2013).
7. Novoselov, K.S. Geim, A.K. Morozov, S.V. Jiang, D. Zhang, Y. Dubonos, S.V. Grigorieva, I.V. Firsov, A.A. "Electric field effect in atomically thin carbon films", *Sci.* **306** 666–669(2004).
8. Geim, A.K. Novoselov, K.S. "The rise of graphene", *Nat. Mater.* **6**, 183–191(2007).
9. Geim, A.K. "Graphene: status and prospects", *Sci.* **324**, 1530–1534 (2009) .
10. Balandin, A.A. Ghosh, S. Bao, W. Calizo, I. Teweldebrhan, D. Miao, F. Lau, C.N. "Superior thermal conductivity of single-layer graphene", *Nano Lett.* **8**, 902–907(2008).
11. Munoz, E. Lu J. Yakobson, B.I. "Ballistic thermal conductance of graphene ribbons", *Nano Lett.* **10**, 1652–1656(2010).
12. Varghese, S.S. Varghese, S.H. Swaminathan, S. Singh, K.K. Mittal, V. "Two-dimensional materials for sensing, graphene and beyond", *Electronics* **4**, 651-687(2015).
13. Renteria, J.D. Nika, D.L. Balandin, A.A "Graphene thermal properties: applications in thermal management and energy storage", *Appl. Sci.* **4**, 525-547(2014).
14. Lee, C. Wei, X. Kysar, J. Hone, W. J. "Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene", *Science*, **321** 385–388 (2008) .
15. Cadelano, E. Palla, P.L. Giordano, S. Colombo, L. "Nonlinear elasticity of monolayer graphene", *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 235502-1-4(2009).
16. Liang, S. Zhu, J. Wang, C. Yu, S. Bi, H. Liu, X. Wang, X. "Fabrication of α -Fe₂O₃ @graphene nanostructures for enhanced gas-sensing property to ethanol", *Appl. Surf. Sci.*, **292**, 278-284(2014).
17. Chen, M.L. Park, C.Y. Choi, J.G. Oh, W.C. "Synthesis and Characterization of Metal (Pt, Pd and Fe)-graphene composites", *J. Kore. Ceram. Soc.* **48**, 147-151 (2011).