

室温铁磁性还原氧化石墨烯基全碳膜

王悦¹, 王欣¹, 于显利²

(吉林大学 1. 材料科学与工程学院, 教育部汽车材料重点实验室, 长春 130012; 2. 地球探测科学与技术学院, 长春 130026)

摘要: 具有铁磁性质的纳米碳材料在自旋电子学、生物医学成像、电极和染料吸附等领域具有重大的应用价值。石墨烯衍生物氧化石墨烯(Graphene Oxide, GO)和还原氧化石墨烯(Reduced Graphene Oxide, rGO)拥有卓越的物理化学性质, 呈现出室温铁磁有序结构。为了实现规模化、低成本、性能稳定的全碳膜, 采用热还原结合双维度碳复合策略, 制备了不同含量微米尺度还原氧化石墨烯纤维(rGOFs)的 rGO-rGOFs 全碳复合膜, 并对全碳膜的铁磁性机理及磁阻效应进行了阐述。研究发现: 引入适量 rGOFs 可将 rGO 膜的室温饱和磁化强度从 $0.0083 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ 提升至 $0.0960 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$, 铁磁性增强是碳膜的空位缺陷和 $\text{sp}^3(\text{C}-\text{C})$ 态共同作用导致的。通过电感耦合等离子体质谱仪排除了样品中金属杂质可能对饱和磁化强度的干扰。此外, 在室温、 $\pm 1 \text{ T}$ 磁场下, 磁阻(Magnetoresistance, MR)曲线显示样品 MR 为负值。通过调控材料的表面拓扑形貌和 $\text{sp}^3(\text{C}-\text{C})/\text{sp}^2(\text{C}=\text{C})$ 比值, 在一定程度上提高了材料的室温饱和磁化强度。这种新型全碳薄膜有望在未来应用于自旋电子器件和生物医学领域。

关键词: 全碳复合膜; 还原氧化石墨烯纤维; 室温铁磁性; 磁阻效应

中图分类号: O441 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)03-0305-09

Room-temperature Ferromagnetic All-carbon Films Based on Reduced Graphene Oxide

WANG Yue¹, WANG Xin¹, YU Xianli²

(1. Key Laboratory of Automobile Materials of MOE, School of Materials Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China; 2. School of Geoexploration Science and Technology, Jilin University, Changchun 130026, China)

Abstract: Nano carbon materials with ferromagnetism have significant application value in fields such as spintronics, biomedical imaging, electrodes, and dye adsorption. Graphene derivatives graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO) exhibit excellent physical and chemical properties, presenting a room temperature ferromagnetic ordered structure. In order to achieve large-scale, low-cost, and stable performance of all-carbon films, a dual dimensional carbon composite strategy combining thermal reduction was adopted to prepare composite films of micro reduced graphene oxide fibers (rGOFs) and nano scale rGO sheets, and the ferromagnetic mechanism of all-carbon films was explained partially. This work prepared rGO-rGOFs all-carbon composite films with different masses of rGOFs, focusing on the ferromagnetic mechanism and magnetoresistance effect of the materials. The research results find that

收稿日期: 2024-08-12; 收到修改稿日期: 2024-09-29; 网络出版日期: 2024-12-11

基金项目: 吉林省自然科学基金(20210101381JC); 吉林省发改委(2021C043-5); 国家重点研发计划(2017YFC0602000)
Natural Science Foundation of Jilin Province (20210101381JC); Development and Reform Commission of Jilin Province (2021C043-5); National Key R&D Program of China (2017YFC0602000)

作者简介: 王悦(1999-), 女, 硕士研究生. E-mail: 2522784447@qq.com

WANG Yue (1999-), female, Master candidate. E-mail: 2522784447@qq.com

通信作者: 王欣, 教授. E-mail: Wang_xin@jlu.edu.cn; 于显利, 教授. E-mail: yuxianli@jlu.edu.cn

WANG Xin, professor. E-mail: Wang_xin@jlu.edu.cn; YU Xianli, professor. E-mail: yuxianli@jlu.edu.cn

introducing a certain amount of rGOFs can increase the room temperature saturation magnetization of rGO films from 0.0083 to 0.0960 A·m²·kg⁻¹. Enhancement of the ferromagnetism is achieved through combined effect of vacancy type defects and sp³(C-C) states in carbon film. Interference of metal impurities in the sample, which may affect the saturation magnetization, is eliminated by inductively coupled plasma mass spectrometry. In addition, at room temperature and ±1 T magnetic field, the magnetoresistance (MR) curve shows MR value of sample is negative. By regulating the surface topology and sp³(C-C)/sp²(C=C) ratio of the material, the room temperature saturation magnetization has been improved to a higher extent. In short, this new type of all-carbon thin film is expected to be applied to spintronic devices and biomedical fields in the near future.

Key words: all-carbon composite film; reduced graphene oxide fiber; room-temperature ferromagnetism; magnetoresistance effect

石墨烯是单原子碳以 sp²(C=C)杂化成键方式形成的二维材料,拥有诸多优异的物理和化学性质^[1-3]。但是由于本征石墨烯原子层中电子形成了完美的 π 电子去局域网络,不存在未配对电子自旋局域磁矩,因而表现出固有的抗磁性^[4],这限制了其在未来电子行业中的广泛应用。近年来,石墨烯基碳材料的磁性研究被相继报道,包括石墨烯降维成一维的纳米带及零维的纳米结构^[5],以及设计制备具有顺磁性、反铁磁性和室温铁磁性的石墨烯及衍生物 GO 和 rGO^[6-7]。其中,通过引入结构或化学缺陷(如空位、掺杂、吸附原子、锯齿(Zig-zag)边缘 π 电子态等)的方法,可以在理论研究或实验观察中发现石墨烯基碳材料体系表现出铁磁性特征^[8-10]。研究室温稳定的铁磁性石墨烯基全碳材料不仅对基础物理学的发展意义重大,而且在轻质、透明和生物相容性等关键领域具有重要的应用价值。

GO 是一类具有单原子碳层的石墨氧化物,主要元素是碳、氧、氢,具有不同于本征石墨烯晶格的特征,电子杂化结构为 sp²(C=C、C=O)和 sp³(C-C、C-O)^[11]。GO 纳米片化学结构中具有多种含氧官能团,其中羰基(C=O)和羧基(-COOH)位于片层边缘,羟基(-OH)和环氧基(-O-)位于面内。含氧官能团虽然降低了石墨烯本征结构的电学性质,但是丰富了其表面活性,赋予了 GO 在生物医学领域更广的应用前景^[12-13]。通过化学法、热处理、电化学和微生物等多种方法,可以去除 GO 中部分含氧官能团,从而恢复部分石墨烯共轭结构。由于 rGO 在力学和电学方面的优势,其在开发新一代抗微生物材料和组织工程支架材料方面呈现出广阔的应用前景^[14-15]。近年来,对 GO 和 rGO 的磁性研究有望拓宽石墨烯基材料在生物医学领域的应用,例如利用顺磁特性制备新型造影剂,借助铁磁特性吸收或屏蔽电磁波,以及作为药物递送载体材料等^[7]。

目前,GO 和 rGO 的铁磁性和磁性的产生机理研究处于初期阶段,相关石墨烯纳米片缺陷结构、含氧官能团种类和密度等因素对铁磁性的贡献机理尚待澄清,而且尚未实现规模化、低成本制备性能稳定的全碳膜。理论研究表明,-OH 是一类理想的 sp³型结构缺陷,单个-OH 能够产生约 1 玻尔磁子(μ_B)的稳定局域自旋磁矩^[16]。通过硼氢化钠碱性溶液处理 GO 纳米片^[17]或高温加热^[18],可以促使面内-O-迁移和开环,从而提高材料中-OH 含量,获得具有高饱和磁化强度的石墨烯基碳材料。然而,Wang 等^[19]的理论计算结果表明,只有特定分布结构的-OH 才能产生有效的不成对自旋,即六元环内的一个碳原子分别与两个不相邻碳键-OH 相连。而在-O-可能对铁磁性的贡献方面,Bagani 等^[18]研究发现,高温加热过程中,GO 中高密度的-O-易促进形成富含 Zig-zag 边缘结构的 GO 碎片。Boukhalov 等^[20]的研究也表明,GO 经过碱性溶液或热处理后,随着-O-被破坏,其铁磁性能明显下降。由此推断,-O-是 GO 纳米片中碳自由基产生不成对自旋的关键因素。Prias-barragán 等^[21]采用热解法制备 GO 并探讨了铁磁性的来源。研究发现,吸附-OH 后,碳原子发生了 sp²向 sp³的转化,造成局部某些特定的 C-p_z 轨道数量减少,从而使 GO 碳骨架晶格中局部磁矩得以扩展。虽然高氧含量促进形成了更多的 sp³杂化键,但同时也增加了-O-密度。低含氧量的 GO 纳米片中,-OH 含量高于-O-含量,对应于铁磁性材料更高的饱和磁化强度。局域磁矩的产生归因于含氧官能团引起的拓扑缺陷(如褶皱等)和边界结构缺陷(边缘态等)。与 GO 相比,rGO 中含氧官能团的数量和种类均减少,但是在还原过程中,伴随含氧官能团的去除,在 rGO 晶格中产生包括拓扑空位和五元环-七元环在内的结构缺陷,室温下呈现出稳定的铁磁性^[22-25]。此外,通过设计还原方法,在还原过程中

引入非均匀分布的 sp^3 杂化键,进而在碳晶格中产生 sp^2 悬键(每个悬键可提供 $0.5\mu_B$ 磁矩),获得高达 $7.0\text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ 的室温饱和磁化强度^[26]。Quan 等^[27]采用氮和硼原子双掺杂策略,探讨了单原子和双原子掺杂对 rGO 铁磁性的影响规律,获得了低温(2 K)下饱和磁化强度为 $0.43\text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 rGO 纳米片,高铁磁性归因于掺杂引起的边缘态结构缺陷。虽然元素掺杂可能是一个提升石墨烯基材料铁磁性的有效策略^[28],但是元素掺杂制备条件严苛。尚需围绕创建边缘态、空位和功能化等方法开展大量研究,深入探讨室温铁磁性增强规律与机理,开发简便且高效的制备技术,以提升石墨烯基碳材料的铁磁性,从而推动多功能全碳材料在未来的应用。

rGOFs 是一种由 rGO 纳米片紧密排列而成的宏观碳质纤维,制备过程中不使用任何黏合剂或表面活性剂^[29]。石墨烯纤维承接了石墨烯纳米片组装体的优异性质,同时拥有碳纤维的诸多优点,如轻质、柔韧性好、制备成本低、易于功能化等。采用一步限域水热(DCH)技术,通过组装不同尺寸范围的 GO 纳米片,可以调控 rGOFs 表面拓扑形貌和 sp^3/sp^2 比值^[30-31]。研究发现, rGOFs 具有良好的生物学性质^[30, 32-34]。最近, Zhao 等^[35]采用 DCH 技术将横向尺寸约 $2.14\text{ }\mu\text{m}$ 的 GO 纳米片组装成 rGOFs。rGO 纳米片呈现许多边缘和褶皱形貌, rGOFs 具有微纳定向结构,生物相容性好,对长距离缺损的大鼠坐骨神经表现出优异的修复功能。为了进一步拓宽 rGOFs 的应用范围,同时受不同维度材料组装提升电磁性能的策略启发^[36],本研究制备了一种 rGO 基全碳膜,即由 rGO 纳米片和 rGOFs(直径约 $45\text{ }\mu\text{m}$, 长度 $50\sim 100\text{ }\mu\text{m}$)组成 rGO-rGOFs 自支撑膜。本研究旨在探讨 GO 纳米片在溶剂热自组装过程中,引入不同维度材料对其还原产物结构和磁性能的影响,并尝试探索复合膜铁磁性能机理,以期促进石墨烯基全碳材料未来在电子或自旋电子器件和生物医学等领域的应用。

1 实验方法

高纯天然石墨薄片(过 $\phi 0.5\text{ mm}$ 筛, 99.8%)购自恒力德石墨有限公司。硫酸(H_2SO_4 , $\geq 95\%$)、硝酸钠(NaNO_3 , $\geq 99.2\%$)、盐酸(HCl , 36%)和高锰酸钾(KMnO_4 , $\geq 99\%$)均购自北京化工厂。过氧化氢(H_2O_2 , 30%)购自中国国药集团(上海)化学试剂有限公司。去离子水($>18.4\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)由中国南部杭州高科技制水机有限公司提供。

1.1 GO 的制备

采用改进的 Hummers 方法制备 GO^[35, 37]。将 2 g 石墨和 1.5 g NaNO_3 混合,加入 69 mL H_2SO_4 , 搅拌完全后,将 9 g KMnO_4 缓慢添加到混合物中,在 $0\sim 4\text{ }^\circ\text{C}$ 下搅拌 2 h。将上述混合溶液置于 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴锅中加热 1 h,再升温至 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 加热 12 h。然后,向其中加入 300 mL 冰水混合物,并滴加适量 H_2O_2 。搅拌约 30 min 后,将混合物在室温下放置 12 h。最后,用 HCl 洗涤三次,以去除剩余的金属离子,并用去离子水反复洗涤,直到氧化石墨溶液接近中性($\text{pH } 7$)。随后,超声(120 W, 持续 1 h)分离 GO,获得 GO 悬浮液(质量浓度 $8\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$)以供进一步使用。

1.2 rGOFs 的制备

采用 DCH 技术制备 rGOFs^[30-31]。使用注射器将 GO 悬浮液注射到内径为 1.0 mm 的玻璃管中。密封管道两端后,将其放入对流炉中,加热至 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 并保温 2 h。最后,置于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱干燥 12 h,在管道中冷却至室温,获得所需的 rGOFs。

1.3 GO、rGO、rGO-rGOFs 自支撑膜的制备

采用涂布技术及分步热处理相结合的方法制备 GO、rGO 和 rGO-rGOFs 自支撑膜。首先分别将 0、10、20 和 100 mg 的 rGOFs 分散于 40 mL 柠檬酸溶液(质量浓度 $0.2\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$)中,充分搅拌 10 min,然后分别加入 200 mg GO 悬浮液。将混合溶液再次充分搅拌 10 min 后,涂覆于玻璃培养皿中,放入真空干燥炉, $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥形成 GO 膜和 GO-rGOFs 膜。最后,将 GO 膜和 GO-rGOFs 膜分别缓慢加热(升温速率 $2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)至 120 和 $160\text{ }^\circ\text{C}$,保温 12 h 后冷却至室温,获得 rGO 膜和 rGO-rGOFs 复合膜。其中, rGO-rGOFs 复合膜按初始溶液中 rGOFs 添加量(10、20、100 mg)分别命名为 rGO-rGOFs10、rGO-rGOFs20、rGO-rGOFs100。

1.4 测试与表征

在 5 keV 加速电压下,通过场发射扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM, Hitachi SU8010)观察 rGO 膜和 rGO-rGOFs 复合膜的表面形貌。采用 X 射线衍射仪(X-ray Diffractometer, XRD, Bruker D2, $\text{Cu K}\alpha$ 源)、拉曼光谱(Raman Spectroscopy, InVia Reflex, Renishaw, 激发光源波长为 532 nm)、傅里叶变换红外光谱(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR, Perkin Elmer, Spectrum One B UK, 波数范围为 $450\sim 4000\text{ cm}^{-1}$, 分辨率为 1 cm^{-1})、X 射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS, Thermo ESCALAB 250, $\text{Al K}\alpha$ 源)表征样品的结构和化学成分。使用超导量子干涉仪(Super-

conducting Quantum Interference Device, SQUID)进行磁性测量。在磁场范围 ± 1 T、温度 300 K 下记录磁滞回线;在温度范围 2~300 K、磁场强度 500 Oe ($1 \text{ Oe} = 250/\pi \text{ A/m}$)下,测量样品的场冷却(FC)和零场冷却(ZFC)特征曲线。通过电感耦合等离子体质谱仪(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS)检测 GO 和 rGO 样品中的残余金属含量。使用综合物性测量系统(Physical Property Measurement System, PPMS)测量样品的磁电阻,在磁场范围 ± 1 T、温度 300 K 下记录测试数据。

2 结果与讨论

rGO 膜和 rGO-rGOFs 复合膜表面形貌如图 1 所示。从图中可以看到,复合膜中 rGOFs 分布于 GO 片层之间,与单一的 rGO 膜相比,添加 rGOFs 的复合膜呈现明显的褶皱形貌,在 rGOFs 周围的褶皱更加细小致密。随着 rGOFs 引入量增多,褶皱密度逐渐增加。褶皱的形成与成膜过程中含氧气体和水分子扩散脱离材料表面引起 GO 片重新排列有关。可能是热分解产生的强烈气体释放,导致结构破坏,晶格扭曲,进而使得石墨烯的表面电子排布不均匀^[38]。

本实验在热还原过程中采用缓慢分步加热方式,因此在不添加 rGOFs 的情况下,GO 在自组装过程中,气体能够充分扩散,确保了成膜质量平整、致密(图 1(a))。从高倍图像(图 1(c-2))中可以观察到定向分布的微米条带状结构,这是一定尺寸大小 GO 经 DCH 技术组装成 rGOFs 的典型表面形貌^[30, 35]。

各样品的 XRD 结果如图 2(a)所示。在 $2\theta = 10^\circ$ 、 23° 处分别出现典型的 GO 和 rGO 衍射峰,对应六方晶体结构的(002)晶面。(002)晶面显示出的宽半高宽和弱强度是由于热还原过程中 GO 纳米片的结构发生了变化。气体的释放导致空位和缺陷的产生,打破了原有的规律成键结构,使得材料的结晶度降低,GO 纳米片的粒度细化,即晶粒尺寸变小,进一步引发衍射峰的宽化。晶粒越小,所含有的畸变边缘成分越多,结构无序程度越高^[39]。

对于 rGO 基复合膜,衍射峰均出现在 $2\theta = 23.7^\circ$ 。根据 Bragg 公式,计算出 GO 膜、rGO 膜和 rGO-rGOFs 复合膜的层间距分别为 0.883、0.386 和 0.375 nm。这可能是由于在 rGOFs 的协同作用下,GO 在溶剂蒸发组装成膜的过程中局部气体剧烈释放,增加了 rGO 晶格扭曲程度,从而使层间距呈现减小趋势。

为了分析样品中的缺陷结构,首先测试了 GO 膜、rGO 膜、rGO-rGOFs 复合膜的 Raman 光谱图,并

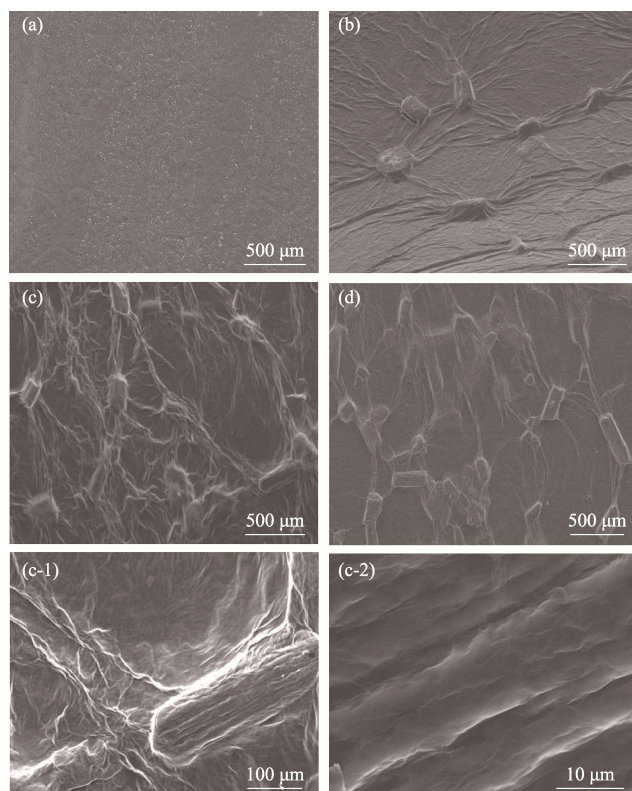


图 1 样品的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of samples

(a) rGO, (b) rGO-rGOFs10, (c) rGO-rGOFs20 and (d) rGO-rGOFs100; (c-1, c-2) rGO-rGOFs20 at different magnifications

对样品曲线进行了去卷积处理,分成 5 个不同的峰,即 D^* 、 D 、 D'' 、 G 和 D' 峰^[40],其中 D 和 G 峰是石墨的主峰。如图 2(b)所示, rGO-rGOFs20 的 Raman 特征峰为位于 1568 cm^{-1} 左右的 G 峰,对应于布里渊区中心 sp^2 杂化碳原子对的伸缩振动;在 1333 cm^{-1} 附近出现了无序 D 峰,代表碳晶格中 sp^2 原子的呼吸振动。 D 峰反映了晶格中的无序性,是石墨烯的缺陷峰。而 D 与 G 峰强度比(I_D/I_G)反映了碳材料中石墨结构的比例,即 $C-sp^2$ 含量越高, I_D/I_G 越低^[40]。样品中的 D^* 峰与 sp^2-sp^3 键导致的无序石墨晶格有关,特别是与 sp^3 轨道有关,即受含氧官能团限制的碳原子的振动,因此 D^* 与 G 峰的强度比(I_{D^*}/I_G)与样品的还原程度有一定的对应关系^[40-41]。rGO-rGOFs 复合膜中 D^* 峰增强也表明引入 rGOFs 产生了更多的 sp^3 型缺陷。本研究发现,当加入 20 mg 的 rGOFs 时, D^* 峰强度达到最大。 D'' 峰源于样品中的非晶相,其强度与样品结晶度成反比。分析表明,所有 rGO-rGOFs 样品具有与 rGO 相似的 D'' 峰。在 1607 cm^{-1} 附近出现的 D' 峰对应于与 G 峰的谷内(Intra-valley)共振,代表碳材料中与缺陷相关的层状特征结构,通常被看作是机械应力作用的结果^[41]。为了对比几个样品中的缺陷结构,计算了

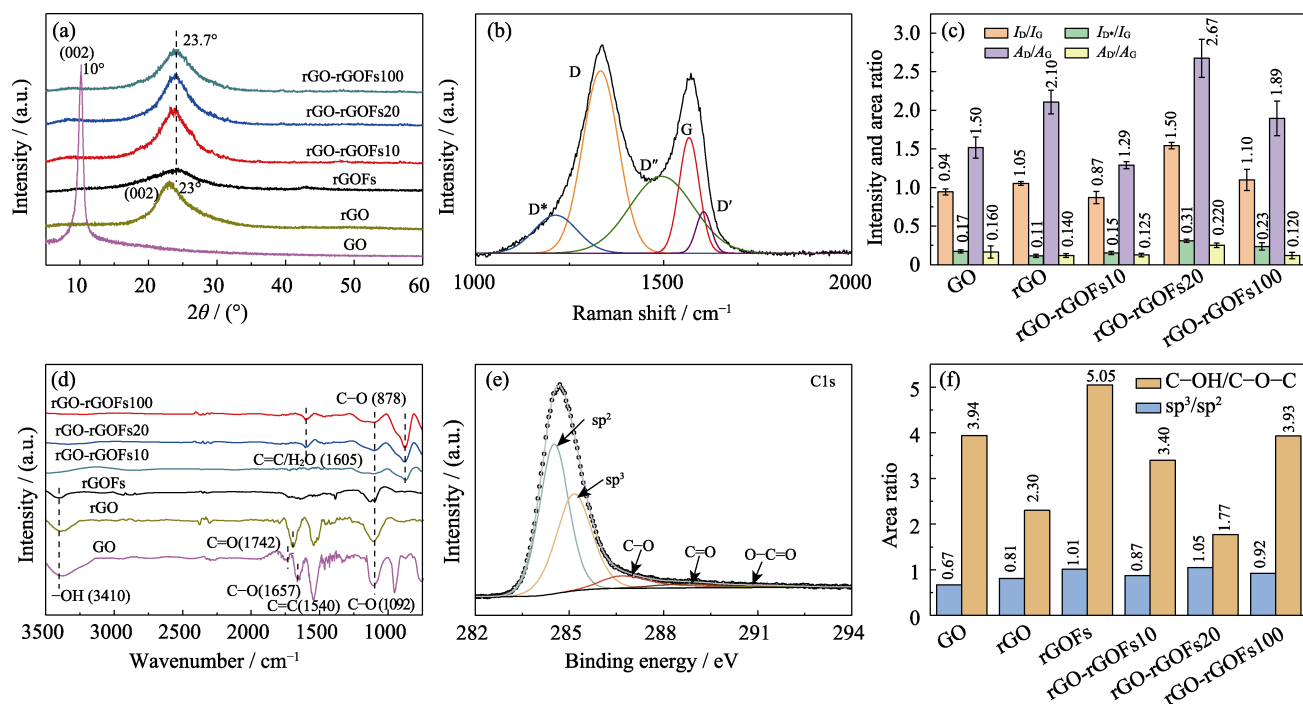


图2 样品的结构和化学成分表征

Fig. 2 Characterizations of structure and chemical composition of sample

(a) XRD patterns; (b) Raman spectrum of rGO-rGOFs20; (c) Intensity and area ratios; (d) FT-IR spectra; (e) C1s XPS spectrum of rGO-rGOFs20; (f) sp^3/sp^2 (C-C, C-O, C=O, and -COOH contributing to the sp^3 carbon, while C=C contributing to the sp^2 carbon) and C-OH/C-O-C area ratios. Colorful figures are available on website

相关 Raman 峰强度比(I_D/I_G 、 I_{D^*}/I_G)和面积比(A_D/A_G 、 A_{D^*}/A_G), 结果如图 2(c)所示。从中可以看出, 引入 20 mg rGOFs 时对 rGO 膜中的石墨结构破坏程度最高。根据 A_D/A_G 和 A_{D^*}/A_G 所处的比值范围, 可以将 rGO-rGOFs20 中主要缺陷类型归属于空位和 sp^3 [40]。

通过 FT-IR 测试分析了 GO 的还原程度和 rGO 及 rGO-rGOFs 表面含氧官能团, 结果如图 2(d)所示。GO 与 rGOFs 形成复合膜后, 3410 cm^{-1} 左右的 -OH 伸缩振动峰强度显著降低, 羧基在 1742 cm^{-1} (C=O)和 1657 cm^{-1} (C-O)处的两个峰几乎消失[42-43], 1092 cm^{-1} 左右的 C-O(环氧基)伸缩振动峰强度显著降低, 而在 878 cm^{-1} 附近出现一个新的振动峰[44]。测试结果表明, 在 GO 悬浮液中添加 rGOFs 有助于通过电子转移机制打开 GO 片上的 C-O 环。此外, 与 GO 相比, rGO 基复合膜的 sp^2 杂化碳峰蓝移到更高的波数, 表明热处理过程中发生了更高体积的氧损失, 从而形成大量空位和晶格畸变, 该结果与 Raman 光谱图分析一致。rGO-rGOFs 复合膜在 878 cm^{-1} 左右出现的新峰, 归属于环氧基中 C-O 键的伸缩振动, 说明引入一定量的 rGOFs 可使复合膜中环氧基增加。

通过 XPS 进一步研究了样品的表面化学特性, rGO-rGOFs20 样品的 C1s 芯能级谱图如图 2(e)所示

(所有样品的 C1s 芯能级谱图如图 S1(a)所示)。C1s 光谱被拟合合成五个峰, 位于 284.5 、 285.1 、 286.6 、 288.7 和 290.7 eV , 分别对应 C=C(sp^2)、C-C(sp^3)、C-O、C=O 和 O-C=O 键。此外, 所有样品的 O1s 芯能级谱图经去卷积处理后分成四个特征峰, 分别归属于 O-C=O、C=O、C-OH 和 C-O-C 键(图 S1(b))。图 2(f)给出了根据峰面积计算的样品中 sp^3/sp^2 和 C-OH/C-O-C 的相对比值。可以看出, 热还原处理结合添加不同维度的同成分物质, 为样品中引入更多的 sp^3 结构缺陷提供了一个新策略。rGO-rGOFs 复合膜的 sp^3/sp^2 比值大于 rGO。当加入 20 mg rGOFs 时, sp^3 缺陷密度达到最大, 这与 Raman 光谱图的结果一致。高密度 sp^3 型缺陷预期可以产生更大数量的未配对电子自旋, 有助于提高膜中的磁有序程度[45-46]。

使用 SQUID 测量样品的磁性能, 在 300 K 下样品的磁滞回线($M-H$ 曲线)如图 3(a)所示, 插图样品磁滞回线局部放大图。从 $M-H$ 曲线可分析计算出 GO、rGO、rGOFs、rGO-rGOFs10、rGO-rGOFs20 和 rGO-rGOFs100 样品的饱和磁化强度(M_s)分别为 0.0046 、 0.0083 、 0.0067 、 0.0188 、 0.0960 和 $0.0373\text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ (图 3(b)), 对应的矫顽力分别为 91、87、109、36、61 和 $18\text{ A}\cdot\text{m}^{-1}$, 样品的剩余磁化强度分别为 2.1×10^{-4} 、 4.1×10^{-4} 、 7.0×10^{-4} 、 6.7×10^{-4} 、

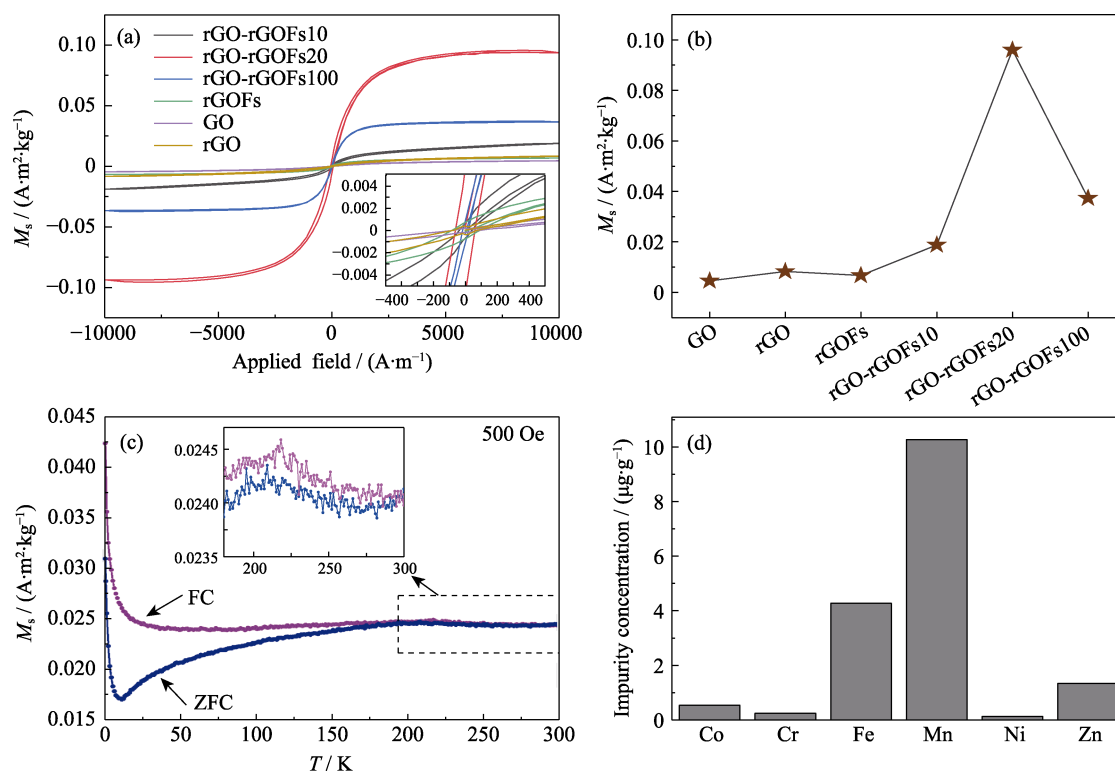


图 3 样品的磁性能

Fig. 3 Magnetic properties of samples

(a) M - H curves; (b) Saturation magnetization intensity; (c) FC and ZFC curves of rGO-rGOFs20; (d) Contents of the selected metal impurities in GO. Colorful figures are available on website

4.0×10^{-3} 和 $7.0 \times 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, 可初步判定样品具有室温铁磁性特征。GO 中碳骨架是一种共轭碳链体系, 主要由碳原子通过 sp^2 杂化形成, 由于氧化过程, 部分碳原子与氧原子结合, 形成了丰富的含氧官能团, 这些官能团不仅改变了原始石墨烯的局部电子结构, 也可以作为不成对自旋电子的来源, 从而影响了 GO 的磁性能^[46]。碳从 sp^2 杂化转变为 sp^3 杂化, 形成了 sp^2 - sp^3 碳的混合物。GO 经热还原去除一部分含氧官能团后, 在 rGO 中引入了空位等结构缺陷。这些缺陷可以作为局部磁性中心, 进一步影响 GO 的磁性能。缺陷周围的电子排布可能与完美晶格中的电子排布不同, 导致产生局部磁矩。进一步加入 rGOFs 并结合热还原, 使更多的 sp^2 碳转化为 sp^3 碳, 同时增加了缺陷密度, 增强了电子自旋密度, 产生了不成对的自旋电子, 而未配对的自旋电子之间相互作用, 产生局部磁矩^[45-46]。当 sp^3/sp^2 比值较高时, 意味着有更多的碳原子处于 sp^3 杂化状态, 不成对自旋电子的数量也相应增加, 从而导致较高的不成对自旋密度, 未配对的自旋电子之间相互作用增强, 表现出比较强的磁矩。当 sp^3/sp^2 比值较低时, 意味着有更多的碳原子处于 sp^2 杂化状态, 这导致缺陷密度降低。由于 sp^2 碳的恢复, 共轭效应可能会变得突出, 不成对自旋电子数量减少,

相互作用减弱, 磁矩减弱。由图 2(c, f) 可知, rGO-rGOFs10、rGO-rGOFs20 和 rGO-rGOFs100 的 A_D/A_G 分别为 1.29、2.67、1.89, sp^3/sp^2 分别为 0.87、1.05、0.92, rGO-rGOFs20 的 sp^3 含量最高, 缺陷程度最高, 所以 M_s 最高, rGO-rGOFs100 次之, rGO-rGOFs10 最低。但是本研究中并未发现铁磁性与 -OH 之间明显的依赖关系。例如 rGO-rGOFs10 样品拥有较高的 -OH 比例, 但是 M_s 并不高; 而 rGO-rGOFs100 样品中 -OH 比例最高, 同样也没有获得最高的 M_s 。此外, 虽然 GO 还原后, 磁性能得以提高, 但是与 Dai 等^[47]的研究结果 ($0.188 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$) 相比, 本研究的 rGO 样品的 M_s 仍然比较低。可能原因是: (1) 超声处理的参数不同, 导致氧化石墨剥落的程度不同, 特别是 GO 纳米片的横向尺寸不同, 导致片中缺陷种类和密度不同; (2) 初始石墨原料不同, 如片层尺寸不同, 也会导致 GO 纳米片横向尺寸不同。为了对比在 GO 中分别引入 rGOFs 和碳纤维 (Carbon Fiber, CF) 对增强碳膜铁磁性的作用, 采用相同的技术, 制备了与 rGOFs 添加量 (20 mg) 相同的 rGO-CF 膜。结果表明, 尽管 CF 表现出比 rGOFs 更高的 M_s ($0.025 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$), 但是引入 CF 并没有显著提升 rGO-CF 复合膜的铁磁性能, 复合膜的 M_s 仅为 $0.029 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ (图 S2)。相关原因将在后续

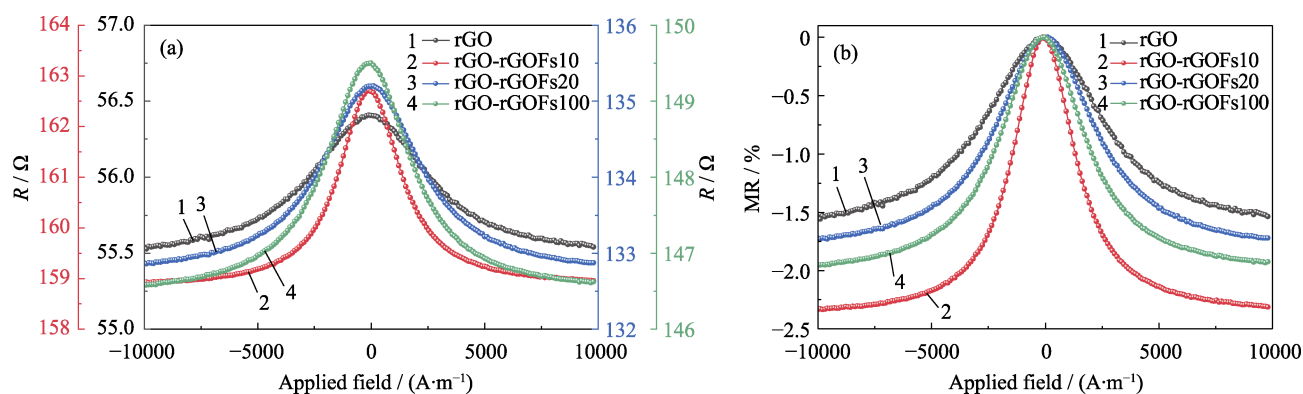


图4 室温、±1 T 磁场下样品的磁阻性能

Fig. 4 Magnetoresistance properties of samples at room temperature and ±1 T magnetic field
(a) Variation of resistance with magnetic field; (b) Magnetoresistance values of samples

研究中进一步探究。

图 3(c)显示了 rGO-rGOFs20 样品的 FC 和 ZFC 曲线。这两条曲线在 300 K 左右开始分裂,表明铁磁转变温度高于 300 K,并具有一定的室温铁磁性^[48]。此外,在 30 K 以下时,rGO-rGOFs20 的 M_s 随着温度升高而急剧减小,进一步升高温度, M_s 减小的趋势变得平缓。在室温下,rGO-rGOFs20 依然有明显的 M_s ,尽管经历了从低温到室温的变化,样品中的磁矩排列仍然保持了一定的有序性,证明存在铁磁性。为了排除具有 3d 特性的金属杂质对石墨烯铁磁性的潜在影响,对 GO 进行了 ICP-MS 测试,结果如图 3(d)所示。ICP-MS 分析证实虽然 Fe、Co、Ni 和 Mn 是主要的磁性元素,但其含量均低于 20 $\mu\text{g/g}$,与石墨烯样品产生的磁信号相比,铁磁元素对样品质量磁化率的贡献可以忽略不计^[28]。

图 4(a)显示了 rGO、rGO-rGOFs10、rGO-rGOFs20 和 rGO-rGOFs100 在室温、±1 T 磁场下测量的电阻随磁场的变化曲线。可以看出,样品的磁阻效应非常明显。磁阻(MR, %)定义为 $\text{MR} = (R(B) - R_{\max}) / R_{\max} \times 100\%$,其中 $R(B)$ 和 $R_{\max}$ 分别表示样品在外部磁场 B 下的电阻和最大电阻。图 4(b)显示了在室温下测量的 rGO、rGO-rGOFs10、rGO-rGOFs20 和 rGO-rGOFs100 的磁阻曲线,其 MR 分别为 -1.56%、-2.30%、-1.70% 和 -1.90%。负磁阻效应归因于 rGO 纳米片中可变范围跳跃的电荷转移机制^[49-51]。碳原子以 CO 或 CO₂ 的形式被去除,从而产生空的晶格位点。还原过程中产生的空位主导了 GO 薄膜的电子转移行为。GO 还原过程中产生的空位和其他结构缺陷可能与外部磁场相互作用,这是影响自旋电子器件应用的关键因素。

3 结论

采用涂布法结合分步缓慢加热方法,基于 rGO

纳米片组装了 rGO-rGOFs 全碳复合膜。rGOFs 随机分布于 rGO 纳米片之间,膜表面呈现出高密度褶皱形貌特点。相比于 rGO 膜,rGO-rGOFs 复合膜的 M_s 得到有效提高,当引入 20 mg rGOFs 时, M_s 从 0.0083 $\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 提高到 0.0960 $\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$,提高约 1056.6%。样品的 FC-ZFC 曲线显示,在温度为 300 K 左右时,曲线开始分裂,说明样品的铁磁转变温度高于 300 K,具有一定的室温铁磁性。此外,在室温、±1 T 磁场下,磁阻曲线显示 MR 为负值,进一步证实所制备的复合膜具有本征铁磁性质。ICP-MS 测试证实 Fe、Co、Ni 和 Mn 是样品中的主要磁性元素,但其含量均低于 20 $\mu\text{g/g}$ 。与石墨烯样品产生的磁信号相比,铁磁元素对样品质量磁化率的贡献可以忽略不计,排除了样品中存在的金属杂质可能对铁磁性的干扰。相同加热温度下,引入 rGOFs 后,复合膜的还原程度降低。引入 20 mg rGOFs 时,复合膜具有最高的 sp^3/sp^2 和 I_D/I_G 比值,中等的氧含量以及羟基和环氧基密度。这种新型全碳薄膜有望在未来应用于自旋电子器件和生物医学领域。

补充材料

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20240374> 查看。

参考文献:

- [1] 曲良体, 张志攀. 石墨烯化学与组装技术. 上海: 华东理工大学出版社, 2020: 3-6.
- [2] SINGH V, JOUNG D, ZHAI L, *et al.* Graphene based materials: past, present and future. *Progress in Materials Science*, 2011, **56**(8): 1178.
- [3] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, **306**(5696): 666.
- [4] RAO C N R, SOOD A K, SUBRAHMANYAM K S, *et al.*

- Graphene: the new two-dimensional nanomaterial. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, **48(42)**: 7752.
- [5] ZHENG Y Q, WANG S Y. Delocalized magnetism in low dimensional graphene system. *Acta Physica Sinica*, 2022, **71(18)**: 330.
- [6] LI Z, LI S, XU Y, *et al.* Recent advances in magnetism of graphene from 0D to 2D. *Chemical Communications*, 2023, **59(42)**: 6286.
- [7] TUČEK J, BŁOŃSKI P, UGOLOTTI J, *et al.* Emerging chemical strategies for imprinting magnetism in graphene and related 2D materials for spintronic and biomedical applications. *Chemical Society Reviews*, 2018, **47(11)**: 3899.
- [8] WANG W, IMPUNDU J, JIN J, *et al.* Ferromagnetism in sp^2 carbon. *Nano Research*, 2023, **16(12)**: 12883.
- [9] GEORGAKILAS V, PERMAN J A, TUČEK J, *et al.* Broad family of carbon nanoallotropes: classification, chemistry, and applications of fullerenes, carbon dots, nanotubes, graphene, nanodiamonds, and combined superstructures. *Chemical Reviews*, 2015, **115(11)**: 4744.
- [10] RAO C N R, MATTE H S S R, SUBRAHMANYAM K S. Synthesis and selected properties of graphene and graphene mimics. *Accounts of Chemical Research*, 2013, **46(1)**: 149.
- [11] WILSON N R, PANDEY P A, BEANLAND R, *et al.* Graphene oxide: structural analysis and application as a highly transparent support for electron microscopy. *ACS Nano*, 2009, **3(9)**: 2547.
- [12] BELLIER N, BAIPAYWAD P, RYU N, *et al.* Recent biomedical advancements in graphene oxide- and reduced graphene oxide-based nanocomposite nanocarriers. *Biomaterials Research*, 2022, **26(1)**: 65.
- [13] WANG P, WANG X, TANG Q, *et al.* Functionalized graphene oxide against U251 glioma cells and its molecular mechanism. *Materials Science and Engineering: C*, 2020, **116**: 111187.
- [14] CHOUDHARY P, DAS S K. Bio-reduced graphene oxide as a nanoscale antimicrobial coating for medical devices. *ACS Omega*, 2019, **4(1)**: 387.
- [15] WANG Y, ZHOU Y, WANG X, *et al.* Cytocompatibility and *in vivo* biodegradation of graphene-modified chitosan 3D porous scaffold. *Materials Letters*, 2018, **220**: 1.
- [16] BOUKHVALOV D W, KATSNELSON M I. sp -Electron magnetic clusters with a large spin in graphene. *ACS Nano*, 2011, **5(4)**: 2440.
- [17] CHEN J, ZHANG W, SUN Y, *et al.* Creation of localized spins in graphene by ring-opening of epoxy derived hydroxyl. *Scientific Reports*, 2016, **6**: 26862.
- [18] BAGANI K, RAY M K, SATPATI B, *et al.* Contrasting magnetic properties of thermally and chemically reduced graphene oxide. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, **118(24)**: 13254.
- [19] WANG M, HUANG W, CHAN-PARK M B, *et al.* Magnetism in oxidized graphenes with hydroxyl groups. *Nanotechnology*, 2011, **22(10)**: 105702.
- [20] BOUKHVALOV D W. Modeling of hydrogen and hydroxyl group migration on graphene. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, **12(47)**: 15367.
- [21] PRÍAS-BARRAGÁN J J, GONZÁLEZ-HERNÁNDEZ R, HOYOS-ARIZA F A, *et al.* Magnetism in graphene oxide nanoplatelets: the role of hydroxyl and epoxy bridges. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2022, **541**: 168506.
- [22] SINGH S, KUMAR K S, BITLA Y, *et al.* Large low- magnetic-field magnetocapacitance effect and spin accumulation in graphene oxide. *IEEE Transactions on Magnetics*, 2022, **58(2)**: 1600105.
- [23] SINHA A, RANJAN P, ALI A, *et al.* Graphene oxide and its derivatives as potential Ovchinnikov ferromagnets. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2021, **33(37)**: 375801.
- [24] IONOV A N, VOLKOV M P, NIKOLAEVA M N, *et al.* Magnetization of ultraviolet-reduced graphene oxide flakes in composites based on polystyrene. *Materials*, 2021, **14(10)**: 2519.
- [25] ENAYATI M, NEMATI A, ZARRABI A, *et al.* The role of oxygen defects in magnetic properties of gamma-irradiated reduced graphene oxide. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, **784**: 134.
- [26] GUPTA S, NARAYAN J. Non-equilibrium processing of ferromagnetic heavily reduced graphene oxide. *Carbon*, 2019, **153**: 663.
- [27] QUAN L, QIN F X, LU H T, *et al.* Sequencing dual dopants for an electromagnetic tunable graphene. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **413**: 127421.
- [28] TUČEK J, BŁOŃSKI P, SOFER Z, *et al.* Sulfur doping induces strong ferromagnetic ordering in graphene: effect of concentration and substitution mechanism. *Advanced Materials*, 2016, **28(25)**: 5045.
- [29] CHENG H, HU C, ZHAO Y, *et al.* Graphene fiber: a new material platform for unique applications. *NPG Asia Materials*, 2014, **6(7)**: e113.
- [30] WANG X, GUO M, LIU Y, *et al.* Reduced graphene oxide fibers for guidance growth of trigeminal sensory neurons. *ACS Applied Bio Materials*, 2021, **4(5)**: 4236.
- [31] DONG Z, JIANG C, CHENG H, *et al.* Facile fabrication of light, flexible and multifunctional graphene fibers. *Advanced Materials*, 2012, **24(14)**: 1856.
- [32] WYCHOWANIEC J K, LITOWCZENKO J, TADYSZAK K. Fabricating versatile cell supports from nano- and micro-sized graphene oxide flakes. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2020, **103**: 103594.
- [33] GONZÁLEZ-MAYORGA A, LÓPEZ-DOLADO E, GUTIÉRREZ M C, *et al.* Favorable biological responses of neural cells and tissue interacting with graphene oxide microfibers. *ACS Omega*, 2017, **2(11)**: 8253.
- [34] GUO W, ZHANG X, YU X, *et al.* Self-powered electrical stimulation for enhancing neural differentiation of mesenchymal stem cells on graphene-poly(3,4-ethylenedioxythiophene) hybrid microfibers. *ACS Nano*, 2016, **10(5)**: 5086.
- [35] ZHAO Y, LIU Y, LU C, *et al.* Reduced graphene oxide fibers

- combined with electrical stimulation promote peripheral nerve regeneration. *International Journal of Nanomedicine*, 2024, **19**: 2341.
- [36] SUN Y, XU J, QIAO W, *et al.* Constructing two-, zero-, and one-dimensional integrated nanostructures: an effective strategy for high microwave absorption performance. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8(46)**: 31878.
- [37] HUMMERS W S, OFFEMAN R E. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, **80(6)**: 1339.
- [38] CHEN H, MÜLLER M B, GILMORE K J, *et al.* Mechanically strong, electrically conductive, and biocompatible graphene paper. *Advanced Materials*, 2008, **20(18)**: 3557.
- [39] WANG C, LI D, TOO C O, *et al.* Electrochemical properties of graphene paper electrodes used in lithium batteries. *Chemistry of Materials*, 2009, **21(13)**: 2604.
- [40] LEE A Y, YANG K, ANH N D, *et al.* Raman study of D* band in graphene oxide and its correlation with reduction. *Applied Surface Science*, 2021, **536**: 147990.
- [41] LÓPEZ-DÍAZ D, HOLGADO M L, GARCÍA-FIERRO J L, *et al.* Evolution of the Raman spectrum with the chemical composition of graphene oxide. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, **121(37)**: 20489.
- [42] SUDESH, KUMAR N, DAS S, *et al.* Effect of graphene oxide doping on superconducting properties of bulk MgB₂. *Superconductor Science and Technology*, 2013, **26(9)**: 095008.
- [43] TANG L A L, LEE W C, SHI H, *et al.* Highly wrinkled cross-linked graphene oxide membranes for biological and charge-storage applications. *Small*, 2012, **8(3)**: 423.
- [44] ACIK M, LEE G, MATTEVI C, *et al.* The role of oxygen during thermal reduction of graphene oxide studied by infrared absorption spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115(40)**: 19761.
- [45] MAJCHRZYCKI Ł, AUGUSTYNIAK-JABŁOKOW M A, STRZELCZYK R, *et al.* Magnetic centres in functionalized graphene. *Acta Physica Polonica A*, 2015, **127(2)**: 540.
- [46] OVCHINNIKOV A A, SPECTOR V N. Organic ferromagnetics. New results. *Synthetic Metals*, 1988, **27(3/4)**: 615.
- [47] DAI Z, YU X, WANG Y, *et al.* Magnetic carbon fiber/reduced graphene oxide film for electromagnetic microwave absorption. *Ceramics International*, 2023, **49(22)**: 37051.
- [48] SAHA S K, BASKEY M, MAJUMDAR D. Graphene quantum sheets: a new material for spintronic applications. *Advanced Materials*, 2010, **22(48)**: 5531.
- [49] VIANELLI A, CANDINI A, TREOSSI E, *et al.* Observation of different charge transport regimes and large magnetoresistance in graphene oxide layers. *Carbon*, 2015, **89**: 188.
- [50] WANG S W, LIN H E, LIN H D, *et al.* Transport behavior and negative magnetoresistance in chemically reduced graphene oxide nanofilms. *Nanotechnology*, 2011, **22(33)**: 335701.
- [51] GÓMEZ-NAVARRO C, WEITZ R T, BITTNER A M, *et al.* Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets. *Nano Letters*, 2007, **7(11)**: 3499.

补充材料

室温铁磁性还原氧化石墨烯基全碳膜

王悦¹, 王欣¹, 于显利²

(吉林大学 1. 材料科学与工程学院, 教育部汽车材料重点实验室, 长春 130012; 2. 地球探测科学与技术学院, 长春 130026)

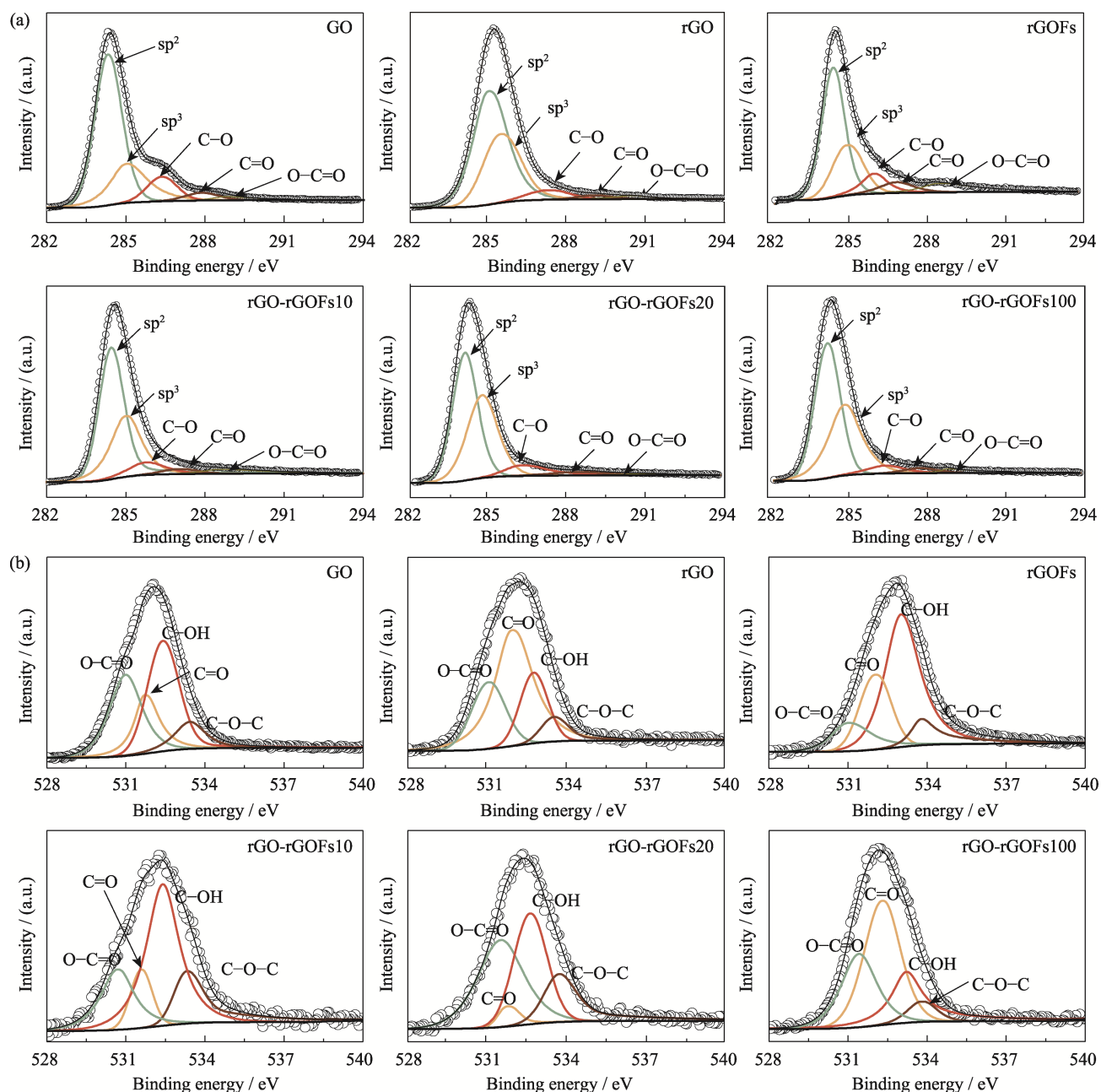


图 S1 样品 GO, rGO, rGO-rGOFs10, rGO-rGOFs20 和 rGO-rGOFs100 的 XPS C1s(a) 和 O1s(b) 谱图
Fig. S1 XPS C1s (a) and O1s (b) spectra of samples GO, rGO, rGO-rGOFs10, rGO-rGOFs20, and rGO-rGOFs100

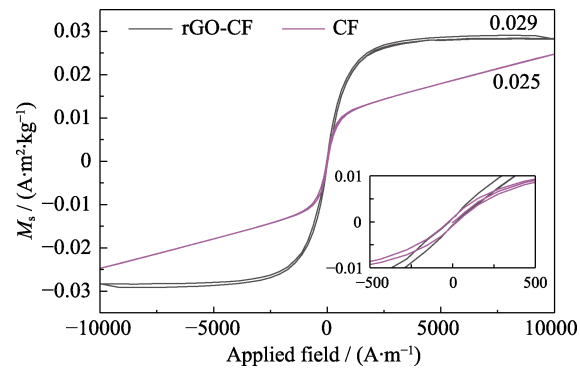


图 S2 CF(直径 $7\ \mu\text{m}$, 长度 $80\ \mu\text{m}$)和 rGO-CF 的磁滞回线

Fig. S2 M - H curves of CF ($7\ \mu\text{m}$ in diameter and $80\ \mu\text{m}$ in length) and rGO-CF