

三维自组装 Eu^{3+} -石墨烯复合材料的 制备及其磁性研究*

汪冬冬 高辉†

(兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000)

(2013年4月25日收到; 2013年5月18日收到修改稿)

采用一锅水热法在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 下制备三维 Eu^{3+} -石墨烯自组装复合材料. 通过 X 射线衍射、扫描电子显微镜、透射电子显微镜表征了合成样品的物相及形貌特征. 结果表明: 合成的样品具有多孔性结构, 层与层之间堆叠成三维结构, 并且结果显示产物中没有 Eu^{3+} 的团聚体. 经过拉曼光谱, 傅里叶红外光谱分析表明, Eu^{3+} 通过含氧官能团与石墨烯复合. 通过振动样品磁强计测定样品的磁滞回线, 对其磁学性能进行研究, 剥离顺磁信号后, 测得相应的矫顽力 $H_c \approx 39.61\text{ Oe}$ ($1\text{ Oe} = 79.5775\text{ A/m}$), 饱和磁化强度 $M_s \approx 0.08\text{ emu/g}$, 发现该产物具有弱的铁磁性, 与石墨烯相比, Eu^{3+} 的加入使得产物的铁磁性有较大提高.

关键词: 三维石墨烯, Eu^{3+} , 水热法, 磁性

PACS: 81.05.ue, 76.30.Kg, 81.16.Dn

DOI: 10.7498/aps.62.188102

1 引言

石墨烯是由一层密集的、处于蜂窝状晶体点阵上的碳原子以 sp^2 杂化连接形成的单原子层二维晶体^[1,2]. 高的电子迁移率、较小的质量密度、高的热稳定性和化学惰性使得石墨烯在电磁运输、光电子器件等方面具有应用潜力并引发了人们的研究兴趣^[3]. 三维自组装的石墨烯是近几年发展的一种石墨烯新材料, 较高的比表面积、多孔性的结构和高的机械强度使得其在能源领域、环境领域、生物传感器等方面具有突出的应用^[4-6]. 目前已发展了多种制备二维石墨烯的方法, 如晶体外延生长法^[7,8]、机械剥离法^[1]、化学气相沉积法^[9]、化学氧化法^[10]等, 而水热法是制备三维自组装石墨烯最常用的方法^[11-13], 通过 π 键的作用可以很容易地实现氧化石墨烯 (GO) 的还原, 同时在还原过程中由于石墨烯片层的堆叠、自身强大的表面能

和残留的含氧官能团的作用, 使得复合后的石墨烯具有更优异的性能^[14,15]. 此外, 石墨烯独特的 sp^2 杂化正六边形碳原子排列、蜂巢状的微观组织以及不受影响的 p_z 轨道使得其可以与很多金属杂交. 在众多金属中, 镧系元素基材料凭借其优异的性能在磁学^[16-19]、发光材料^[20]、催化^[21]以及气体吸附^[22-24]方面得到广泛应用.

据我们了解, 目前只有少数关于 Eu 离子及 Eu_2O_3 复合石墨烯的报道^[25,26], 由于 Eu 离子优异的发光性能, 所以目前此类文章都集中在复合材料的发光性能方面. 石墨烯的磁性已有研究, 如 Bhowmick 和 Shenoy^[27]发现以锯齿形 (zigzag) 为边界的石墨烯具有磁性, 然而关于 Eu^{3+} 复合石墨烯材料磁性方面的研究仍为空白. Eu^{3+} -石墨烯复合材料将为磁性材料的研究开拓新思路.

本文通过水热法成功制备了 Eu^{3+} -石墨烯复合材料, 用多种手段对产物进行了表征, 并研究了其磁学性能.

* 中央高校自由探索项目 (批准号: lzujbky-2013-186)、兰州大学中央高校基本业务费和兰州大学磁学与磁性材料教育部重点实验室开放课题 (批准号: LZUMMM2013006) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: hope@lzu.edu.cn

2 样品制备

2.1 化学试剂

石墨粉末 (粒度 $\leq 30 \mu\text{m}$, Sinopharm Chemical 公司生产, 纯度 $\geq 99.85\%$, 化学纯)、高锰酸钾 (分析纯, 纯度 $\geq 99.5\%$)、过氧化氢 (分析纯, 纯度为 30%)、硝酸 (分析纯, 纯度为 $65\%—68\%$) 等。

2.2 GO 的制备

采用改进的 Hummers 法制备 GO^[28]: 取 15 mL 浓 H_2SO_4 加入洁净的烧杯中, 维持反应体系 80°C , 在磁力搅拌器的搅拌下, 加入石墨 1 g, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 2.5 g, P_2O_5 2.5 g, 持续搅拌反应 4.5 h. 冷却至室温后, 缓慢加入 0.5 L 去离子水并存放 12 h, 抽滤所得溶液, 将抽滤物于烘箱中烘干, 取干燥后的产物在冰水浴中加入 40 mL 的浓硫酸, 搅拌反应, 再缓慢加入一定量的 NaNO_3 和 KMnO_4 , 继续搅拌反应 30 min, 稀释后再逐滴加双氧水 (30%) 直到反应液变成亮黄色. 抽滤、离心后, 将所得物在超声波振荡器中超声 30 min 后, 即可得到分散均匀、稳定的 GO 溶液。

2.3 Eu^{3+} -石墨烯的合成

将上述所得 GO 溶液 30 mL 和浓度为 0.3 mg/mL 的 EuCl_3 溶液 15 mL 混合均匀, 将所得混合溶液转到 80 mL 的水热反应釜中, 溶液占据釜体积的 55% , 反应温度控制在 180°C , 在烘箱中保温 8—10 h 后, 随炉冷却到室温, 即可得到三维的 Eu^{3+} -石墨烯自组装材料。

2.4 表征

样品的物相采用 Rigaku D/max-2400 型 X 射线衍射仪 (XRD) 进行检测, X 射线发射器采用的是 $\text{Cu-K}\alpha$, 射线束的波长为 1.54187 \AA , 扫面范围为 $10^\circ—80^\circ$, 扫描步进为 0.02° . 拉曼光谱采用英国雷尼绍公司 (Renishaw) inVia 系列拉曼光谱仪, 使用波长为 532 nm 的氩离子激发器进行激发. 红外光谱采用的是尼高力公司生产的 Nicolet Nexus 670 型傅里叶红外光谱仪. 采用日立公司 S-4800 型场发射扫描电镜 (FESEM) 观察样品的形貌. 采用 (FEI 公司) Tecnai G2 型透射电子显微镜 (TEM) 对样品的微观结构进行观察. 采用美国 Lakeshore 公司 7300

系列振动样品磁强计 (VSM) 对样品的磁性进行测试. 以上所有测试均在室温下进行。

3 结果与讨论

3.1 XRD 分析

图 1 为石墨烯和 Eu^{3+} -石墨烯的 XRD 图谱, 石墨烯的主峰位在 22.3° (根据布拉格公式 $2d\sin\theta = n\lambda$ (d_{002} , $n = 2$), 表明片层间距为 0.406 nm), Eu^{3+} -石墨烯的主峰位在 24° (与石墨烯相比, 片层间距减小到 0.380 nm), 由于在 GO 还原到石墨烯的过程中, 石墨烯表面残留了大量的含氧官能团 (如: $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{CO}-$ 等), 而稀土离子 Eu 又容易与这些含氧官能团通过配位键结合, 这样必然使得石墨烯的亲水性降低, 进而导致片层之间距离的减小, 相比于 Eu^{3+} -石墨烯, 石墨烯的衍射峰较宽, 表明石墨烯中存在更多的不完整结构, 也表明 Eu 离子通过含氧官能团的作用与石墨烯相结合, 使得其结构更加完整。

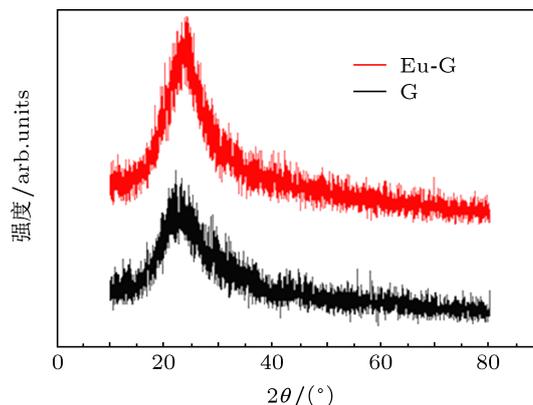


图 1 G (石墨烯), Eu-G (Eu^{3+} -石墨烯) 的 XRD (以下图中标注与此相同)

3.2 拉曼光谱分析

图 2(a) 和 (b) 分别为石墨烯和 Eu^{3+} -石墨烯的拉曼光谱图, 在二者的拉曼光谱中出现两个比较清晰的 G 峰和 D 峰. 对于石墨烯而言, G 峰处在 1590 cm^{-1} , D 峰处在 1345 cm^{-1} , 对于 Eu^{3+} -石墨烯而言, G 峰的位置出现在 1595 cm^{-1} , 相比于石墨烯, G 峰略有红移. G 峰的出现, 可以说明样品中含有碳的 sp^2 网状结构^[29], D 峰的出现是由材料内部结构的无序性引起的, 表明材料内部存在缺陷. 石墨烯的 I_D/I_G 值为 1.2, 而 Eu^{3+} -石墨烯的 I_D/I_G 值为 0.97, 在 Eu 离子复合到三维石墨烯的过程中, Eu 离

子可能和石墨烯面内的缺陷位置通过含氧官能团结合在一起,从而使得结构更加完整,有序性得以提高,结果与红外测试结果相符合.此外,二者的谱图中,在 2667 cm^{-1} 和 2929 cm^{-1} 处还可以发现 $2D$ 峰和 $D+G$ 峰的存在.

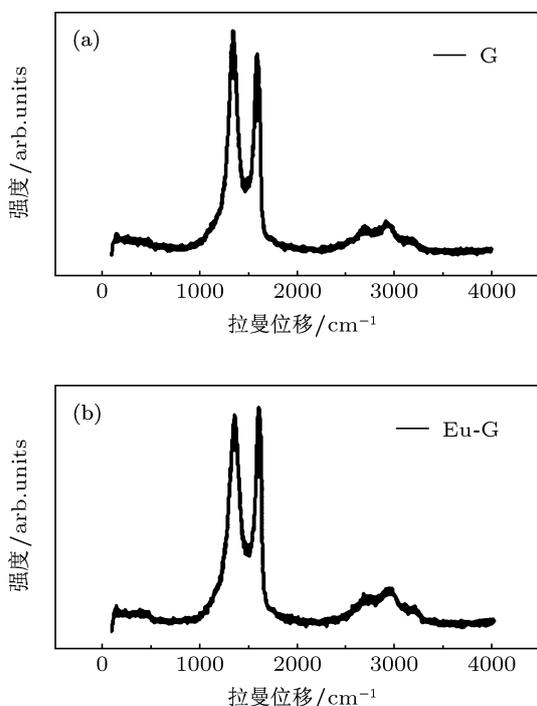


图2 拉曼光谱图 (a) 石墨烯; (b) Eu^{3+} -石墨烯

3.3 傅里叶红外光谱 (FT-IR) 分析

图 3(a) 和 (b) 为石墨烯和 Eu^{3+} -石墨烯的红外光谱图, 两者的吸收峰相似, 主要有 O—H 的伸缩振动 (峰位在 3341 cm^{-1}), sp^2 杂化的 C=C 的伸缩振动 ($1560\text{--}1670\text{ cm}^{-1}$ 之间), C—O 的振动 (1190 cm^{-1}), C—O—C 的骨架振动 ($1020\text{--}1310\text{ cm}^{-1}$ 之间) 以及 C=O 的伸缩振动 (1707 cm^{-1})^[30]. 从图中可以看出, 相比于石墨烯, Eu^{3+} -石墨烯 C—O—C 的骨架振动处的强度增大, 表明 Eu^{3+} 通过含氧官能团 (—COOH, —CO— 等) 与石墨烯相结合, 使部分含氧官能团存留下来. 同时, Eu^{3+} -石墨烯在 446.3 cm^{-1} 有个中等强度的峰, 该峰可能是 Eu—O 的骨架振动^[26,31].

3.4 形貌及结构分析

图 4(a) 和 (b) 所示分别是石墨烯和 Eu^{3+} -石墨烯的 SEM 照片, 可以看出二者的形貌有明显区别, 石墨烯平均孔径大小在 $6\text{ }\mu\text{m}$ 左右, 而 Eu^{3+} -石

烯的形貌表面很粗糙, 平均孔径大小在 $4\text{ }\mu\text{m}$ 左右, 这与 Eu 离子复合到石墨烯中有关, 进而导致这种孔径大小的区别. 图 4(c) 是样品的 TEM 照片, 显示在样品中没有发现 Eu 离子的团聚体, 复合石墨烯片层与纯石墨烯片层类似, 呈丝绸状. 图 4(d) 所示是 Eu 离子和石墨烯可能的一种结合方式, Eu 离子通过含氧官能团与石墨烯结合, 进而实现 Eu 的复合. 图 5 为产物 Eu^{3+} -石墨烯的能量色散谱 (EDS) 能谱图, 样品中含有 C, O, Eu 元素, 可以看出 Eu^{3+} 成功地复合到石墨烯中, Cu 的峰是由于 TEM 测试中微栅支持膜引起的.

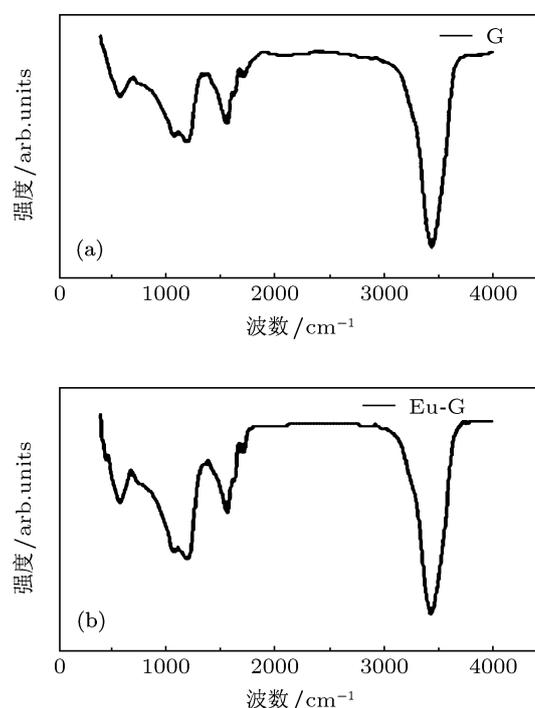


图3 FT-IR 光谱图 (a) 石墨烯; (b) Eu^{3+} -石墨烯

3.5 磁性

图 6(a), (b), (c) 分别为 Eu^{3+} -石墨烯、石墨烯和 EuCl_3 磁滞回线, 可以看出产物 Eu^{3+} -石墨烯具有铁磁性, 饱和磁化强度 M_s 为 0.086 emu/g , 矫顽力 $H_c \approx 39.61\text{ Oe}$ ($1\text{ Oe} = 79.5775\text{ A/m}$). 表 1 所示为 EuCl_3 , 石墨烯和 Eu^{3+} -石墨烯的饱和磁化强度和矫顽力的比较. 从表 1 中可以看出, 饱和磁化强度较大的 EuCl_3 和饱和磁化强度较小的石墨烯结合形成饱和磁化强度介于两者之间的 Eu^{3+} -石墨烯. 常温下, 稀土元素属于铁磁材料, 该铁磁性源自稀土元素为充满电子的 $4f$ 轨道. 结果显示 Eu^{3+} -石墨烯具有一定的弱铁磁性, 在磁性材料方面具有一定的应用前景.

表 1 Eu^{3+} -石墨烯、石墨烯及 EuCl_3 的磁性参数

样品	饱和磁化强度/ $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$	矫顽力/Oe
Eu-G	0.086	39.61
G	0.022	0
EuCl_3	0.103	20.47

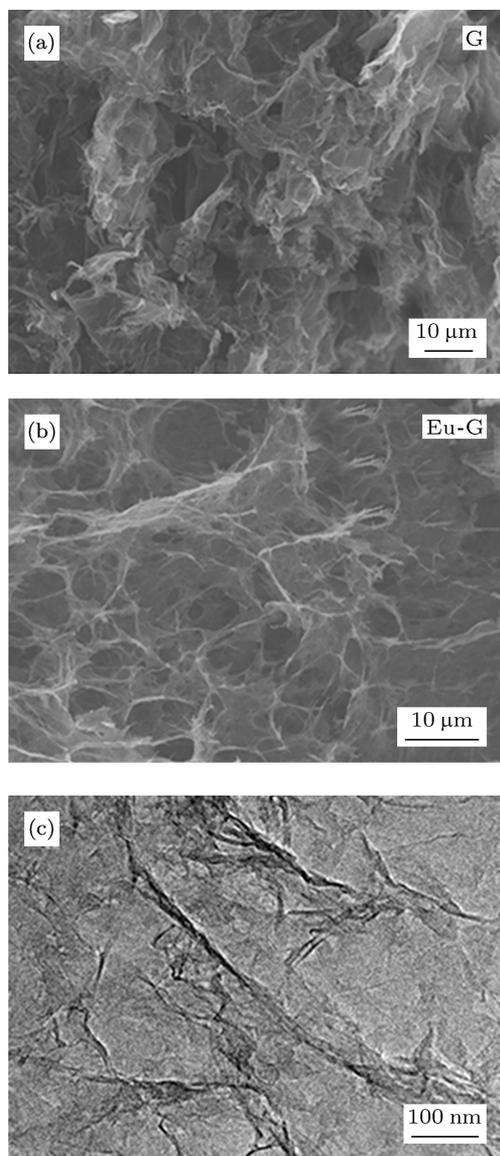


图 4 (a), (b) 分别为石墨烯和 Eu^{3+} -石墨烯的 SEM 照片, (c) 为 Eu^{3+} -石墨烯的 TEM 照片, (d) 为一种可能的 Eu^{3+} 和石墨烯片层的结合方式

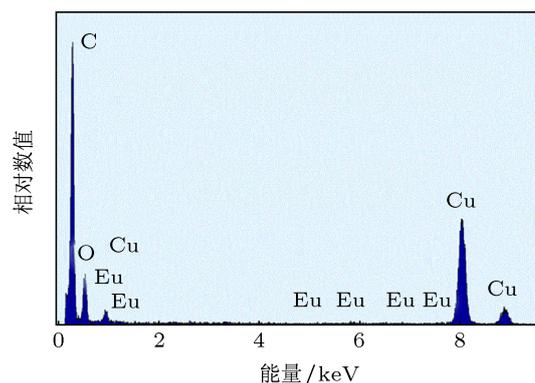


图 5 Eu^{3+} -石墨烯的 TEM/EDS 能谱图

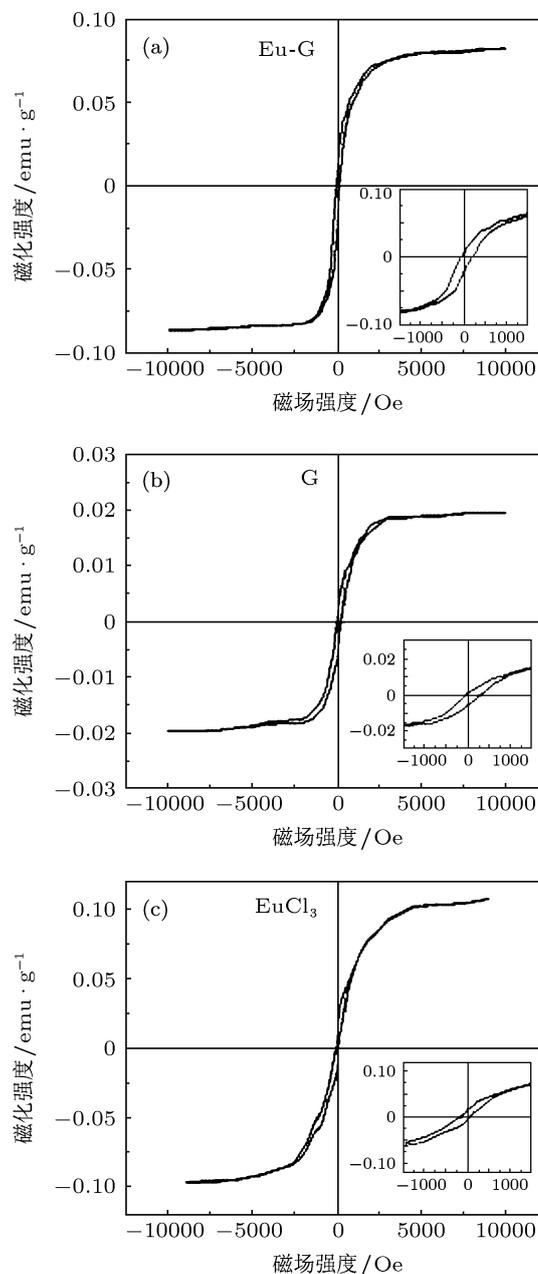


图 6 (a), (b), (c) 分别为 Eu^{3+} -石墨烯, 石墨烯和 EuCl_3 的磁滞回线, 插图为曲线的放大视图

4 结论

用一步水热法成功制备出三维自组装多孔性 Eu^{3+} -石墨烯复合材料, 通过 FT-IR, XRD, SEM 和

TEM 表征, 结果表明 Eu^{3+} 离子通过含氧官能团的作用很好地复合到石墨烯片层中. 与纯石墨烯相比, Eu 的掺入在一定程度上有效地提高了石墨烯的铁磁性, 在磁性材料领域显示了一定的应用前景.

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Duobonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [2] Kang C Y, Tang J, Li L M, Yan W S, Xu P S, Wei S Q 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 037302 (in Chinese) [康朝阳, 唐军, 李利民, 闫文盛, 徐鹏寿, 韦世强 2012 物理学报 **61** 037302]
- [3] Geim A K, Novoselov K S 2007 *Nat. Mater.* **6** 183
- [4] Li C, Shi G Q 2012 *Nanoscale* **4** 5549
- [5] Xu Y X, Shi G Q 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 3311
- [6] Nardecchia S, Carriazo D, Ferrer M L, del Monte F 2013 *Chem. Soc. Rev.* **42** 802
- [7] Tang C, Ji L, Meng L J, Sun L Z, Zhang K W, Zhong J X 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7815 (in Chinese) [唐超, 吉璐, 孟利军, 孙立忠, 张凯旺, 钟建新 2009 物理学报 **58** 7815]
- [8] Kang C Y, Tang J, Li L M, Pan H B, Yan W S, Xu P S, Wei S Q, Chen X F, Xu X Z 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 047302 (in Chinese) [康朝阳, 唐军, 李利民, 潘海斌, 闫文盛, 徐鹏寿, 韦世强, 陈秀芳, 徐仙则 2011 物理学报 **60** 047302]
- [9] Di C A, Wei D C, Yu G, Liu Y Q, Guo Y L, Zhu D B 2008 *Adv. Mater.* **20** 3289
- [10] Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H B, Kohlhaas K M, Zimney E J, Stach E A, Piner R D, Nguyen S T, Ruoff R S 2006 *Nature* **442** 282
- [11] Xu Y X, Sheng K X, Li C, Shi G Q 2010 *ACS Nano* **4** 4324
- [12] Jiang X, Ma Y W, Li J J, Fan Q L, Huang W 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 22462
- [13] Zhou D, Cui Y, Han B H 2010 *Angew. Chem.* **49** 4603
- [14] Zhou Y, Bao Q, Tang L L, Zhong Y, Loh K P 2009 *Chem. Mater.* **21** 2950
- [15] Lü W, Tao Y, Ni W, Zhou Z, Su F Y, Chen X C, Jin F M, Yang Q H 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 12352
- [16] Huang Y G, Jiang F L, Hong M C 2009 *Chem. Rev.* **253** 2814
- [17] Guo Y N, Xu G F, Guo Y, Tang J 2011 *Dalton Trans.* **40** 9953
- [18] Chandrasekhar V, Murugesapandian B 2009 *Acc. Chem. Res.* **42** 1047
- [19] Sorace L, Benelli C, Gatteschi D 2011 *Chem. Soc. Rev.* **40** 3092
- [20] Cui Y, Yue Y, Qian G, Chen B 2012 *Chem. Rev.* **112** 1126
- [21] Yoon M, Srirambalaji R, Kim K 2012 *Chem. Rev.* **112** 1196
- [22] Suh M P, Park H J, Prasad T K, Lim D W 2012 *Chem. Rev.* **112** 782
- [23] Sumida K, Rogow D L, Mason J A, McDonald T M, Bloch E D, Herm Z R, Bae T H, Long J R 2012 *Chem. Rev.* **112** 724
- [24] Getman R B, Bae Y S, Wilmer C E, Snurr R H 2012 *Chem. Rev.* **112** 703
- [25] Gupta B K, Thanikaivelan P, Narayanan T N 2011 *Nano Lett.* **11** 5227
- [26] Mo Z L 2012 *Mater. Manufact. Proc.* **27** 494
- [27] Bhowmick S, Shenoy V B 2008 *Chem. Phys.* **128** 244717
- [28] Feng M, Zhan H B, Chen Y 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 033107
- [29] Chen D M 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 6399 (in Chinese) [陈东猛 2010 物理学报 **59** 6399]
- [30] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Katsnelson M I, Grigorieva I V, Dubonos S V, Firsov A A 2005 *Nature* **438** 197
- [31] Yang H P, Zhang D S, Shi L Y, Fang J H 2008 *Acta Mater.* **56** 955

Synthesis and magnetic properties of three-dimensional self-assembly Eu^{3+} -graphene composite material*

Wang Dong-Dong Gao Hui[†]

(School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

(Received 25 April 2013; revised manuscript received 18 May 2013)

Abstract

The three-dimensional self-assembly Eu^{3+} -graphene composite materials are synthesized through a one-pot hydrothermal reaction under 180 °C. The obtained samples are analyzed through powder X-ray diffraction, scanning electron microscope, and transmission electron microscopy. The results show that each sample has porous structure and no independent Eu^{3+} agglomerates. Raman spectrum and Fourier transform infrared spectrum analyses indicate Eu^{3+} is well complexed with graphene through oxygen-containing groups. The magnetic properties are measured using vibrating sample magnetometer. The magnetic hysteresis loop shows the corresponding coercivity $H_c \approx 39.61$ Oe (1 Oe = 79.5775 A/m) and the magnetization saturation $M_s \approx 0.08$ emu/g that indicates that the sample presents weak ferromagnetism and good soft magnetic properties compared with graphene.

Keywords: three-dimensional graphene, Eu^{3+} , hydrothermal method, magnetic properties

PACS: 81.05.ue, 76.30.Kg, 81.16.Dn

DOI: 10.7498/aps.62.188102

* Project supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant No. lzujbky-2013-186), the Basic Scientific Research Business Expenses of the Central University and Open Project of Key Laboratory for Magnetism and Magnetic Materials of the Ministry of Education, Lanzhou University, China (Grant No. LZUMMM2013006).

[†] Corresponding author. E-mail: hope@lzu.edu.cn