

# 石墨烯/二硫化钼/钴复合材料的 结构和磁性

徐一帆<sup>1</sup>, 赵婧羽<sup>2</sup>, 叶双莉<sup>1\*</sup>

(1. 武汉大学印刷与包装系, 湖北 武汉 430079;  
2. 驻 699 厂军事代表处, 北京 100039)

**摘要:**介绍了两步水热反应制备石墨烯/二硫化钼/钴(RGO/MoS<sub>2</sub>/Co)复合物的方法,在保护气体 Ar 气中通过 800℃ 退火提高 Co 的纯度。为了探究 RGO/MoS<sub>2</sub>/Co 复合物在柔性自旋器件方面的应用,利用 X 射线衍射、透射电镜、拉曼等技术对 RGO/MoS<sub>2</sub>/Co 的结构和形貌进行表征,并结合磁性测试(VSM)探讨其微观结构和磁性行为。结果发现,大小约 10~20 nm 钴粒子成功嵌入到网状交联的 RGO/MoS<sub>2</sub> 中,复合物在低温和常温下均表现出铁磁性,使其有望应用于设计的柔性自旋器件中。

**关键词:**石墨烯/二硫化钼/钴;纳米复合物;水热法;磁性

中图分类号:O06

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)11-0127-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.11.027

## Microstructure and magnetic properties of RGO/MoS<sub>2</sub>/Co composites

XU Yi-fan<sup>1</sup>, ZHAO Jing-yu<sup>2</sup>, YE Shuang-li<sup>1\*</sup>

(1. School of Printing and Packaging, Wuhan University, Wuhan 430079, China;  
2. PLA 699 Factory, Beijing 100039, China)

**Abstract:** RGO/MoS<sub>2</sub>/Co nanocomposites are fabricated through a facile two-step hydrothermal process and annealed in Ar at 800℃ to improve the purity of Co. The microstructure and magnetic properties of RGO/MoS<sub>2</sub>/Co nanocomposites are investigated by means of VSM and the structure and morphology of the nanocomposites are analyzed by X-ray diffraction (XRD), high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and Raman spectra (RAMAN). These results display that Co nanoparticles with a size of 10–20 nm are trapped in the network of the crumpled RGO/MoS<sub>2</sub>. Magnetization measurements demonstrate that RGO/MoS<sub>2</sub>/Co shows ferromagnetic property, which supplies possibility that it can be used in the flexible spintronic devices designed.

**Key words:** RGO/MoS<sub>2</sub>/Co; nanocomposites; hydrothermal; magnetism

随着移动互联时代人们对便携存储、快速定位需求的提高,柔性自旋器件得以快速发展。随着柔性自旋器件在存储、传感等方面应用范围的扩大,开发有良好环境适应性的相关功能材料成为新的需求。而纳米钴粒子具有磁性和制备工艺成熟的特点,成为发展有记录、存储功能的微纳米自旋电子器件的首选。然而微小颗粒的磁性粒子很容易发生团聚,使其在应用过程中受到限制<sup>[1]</sup>。而石墨烯作为一种由碳原子共轭构成的单原子层厚度的二维晶体材料,具有高比表面积、高电子迁移率、良好的热导率和机械性能,作为良好的基底材料一直有着不俗表现<sup>[2-4]</sup>。利用具有独特层状结构的石墨烯与纳米

钴粒子复合不仅能抑制纳米钴粒子在合成过程中不稳定的体积变化,而且可利用石墨烯良好的电子传输能力提高复合材料的性能<sup>[5-7]</sup>。

石墨烯的成功发展也促进了类石墨烯结构的二维材料的发展,其中单层或少层的过渡金属硫化物(TMDs)二硫化钼吸引了大量研究者的关注,其不仅具有类似的层状结构,甚至表现出比石墨烯更为优越的电子性能和低能量耗散特征<sup>[8-9]</sup>。另外,MoS<sub>2</sub> 纳米片作为金属纳米颗粒(金、银、铂和镍铁合金等)的载体均表现出良好的性能<sup>[10-11]</sup>,并有可能与石墨烯共同为磁性粒子提供性能更稳定的载体<sup>[12]</sup>。因此,笔者结合 RGO、MoS<sub>2</sub>、Co 三者的优势,

收稿日期:2018-03-28;修回日期:2018-09-14

基金项目:国家自然科学基金(51371129)

作者简介:徐一帆(1991-),女,硕士研究生,主要研究方向为低维纳米材料,xuyifan8@whu.edu.cn;叶双莉(1975-),女,博士,教授,主要研究方向为低维纳米材料和纳米传感器,通讯联系人,slye@whu.edu.cn。

采用快速简便的水热法,以复合的 RGO/MoS<sub>2</sub> 为基底,利用无毒的还原剂使纳米钴粒子负载到具有网状交联结构的 RGO/MoS<sub>2</sub> 中,通过研究这种新型三元复合材料的微观结构和磁性表现,探索其在柔性自旋器件中的应用潜力。

## 1 材料和试剂

### 1.1 材料与试剂

氧化石墨烯粉末、质量浓度为 1 mg/mL 的二硫化钼溶液,南京先锋纳米有限公司生产;六水合硝酸钴,Alfa Aesar 化学有限公司生产;L-半胱氨酸、氢氧化钠(分析纯)、无水乙醇(分析纯)、氨水(28%~30%)、1-甲基-2-吡咯烷酮,国药集团化学试剂有限公司生产;去离子水,自制。

### 1.2 仪器

纯水机,LPH-1-5T 型,四川优普超纯科技有限公司生产;超声波清洗机,SB-5200DTD 型,宁波新芝生物科技有限公司生产;pH 计,611002 型,上海霄盛仪器制造有限公司生产;电热恒温鼓风干燥箱,DHG-9076A 型,上海精宏实验设备有限公司生产;恒温加热磁力搅拌器,DF-101S 型,河南省予华仪器有限公司生产;高压反应釜,定制;微量高速台式离心机,H1850-W 型,湖南湘仪实验仪器开发有限公司生产;管式炉,OTF-1200X 型,合肥科晶材料技术有限公司生产。

## 2 材料的制备和表征

### 2.1 RGO/MoS<sub>2</sub> 的制备

结合文献[13-14]中所述的方法制备 RGO/MoS<sub>2</sub> 样品。将 40 mg 氧化石墨烯分散到 25 mL 去离子水中,在超声清洗机中分散 60 min,记为溶液 A。同时,取 100 mL 二硫化钼溶液(1 mg/mL)在超声清洗机中分散 30 min,记为溶液 B。另外,取 200 mg/L L-半胱氨酸分散到 15 mL 去离子水中,并转移至分散完毕的 A 和 B 的混合溶液 C 中。取研磨的少量氢氧化钠粉末缓慢加入到溶液 C 中,调节至 pH=10,轻轻搅拌至 pH 保持稳定。将所得溶液等分并转移到 2 个规格一致的 100 mL 高压反应釜中,密封,于温度为 190℃ 的鼓风干燥箱中反应 12 h。待干燥箱自然冷却至室温时,取出样品,用无水乙醇和去离子水多次离心洗涤样品(转速为 12 000 r/min),将样品于 60℃ 的干燥箱中至完全干燥。最后,用研钵研磨后待用。

### 2.2 RGO/MoS<sub>2</sub>/Co 的制备

结合文献[15-16]中所述的方法制备 RGO/MoS<sub>2</sub>/Co 样品。取 24 mg RGO/MoS<sub>2</sub> 分散到 10 mL 1-甲基-2-吡咯烷酮中,利用磁力搅拌将 0.8 g 六水合硝酸钴分散到 5 mL 去离子水中。取 56 mL 28%~30% 的氨水缓缓加入到上述两者的混合溶液中,在烧杯口覆上薄膜后超声分散 10 min,然后转移到高压反应釜中在 100℃ 环境下反应 8 h。反应完毕冷却至室温,用无水乙醇和去离子水交替反复洗涤多次并于 60℃ 干燥,研磨待用。将研磨后的样品放至管式炉,Ar 气(流速 105 mL/min)环境下以 10℃/min 升温到 800℃ 并保持 30 min,最后在同样的气体流速下降至室温,取出样品,称量、研磨,合成完毕。

### 2.3 表征测试

X 射线衍射(XRD)光谱分析采用飞利浦 Phillips PANalytical X'Pert PRO 型仪器,测试条件:CuK $\alpha$  靶(40 kV,40 mA),扫描范围为 10~90°,步长为 0.02°。拉曼光谱(RAMAN)分析采用 Horiba Jobin Yvon 公司生产 Linkam HR800 激光共焦拉曼光谱仪(He-Cd 532 激光器),在-190~25℃ 下进行测试。透射电镜(HRTEM)分析采用 HRTEM9 (JEM-2100)仪器进行测试,加速电压为 200 V。扫描电镜(SEM)分析采用 FEI 公司设计的 QUANTA 型扫描电镜进行测试,测试的加速电压为 30 kV。磁性(VSM)测试采用 Quantum Design 公司设计的超导量子振动样品磁强计。在低温 5 K 至常温 300 K 范围内测得样品的 M-H 曲线。

## 3 结果和讨论

### 3.1 XRD 图谱分析

RGO/MoS<sub>2</sub> 和 RGO/MoS<sub>2</sub>/Co 的 XRD 谱图如图 1 所示。

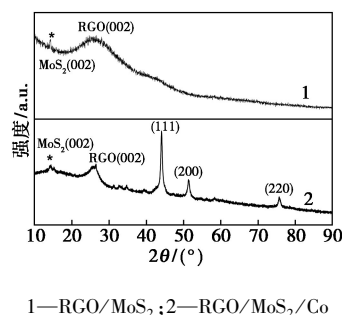


图 1 RGO/MoS<sub>2</sub> 和 RGO/MoS<sub>2</sub>/Co 的 XRD 图谱

图 1 曲线 1 和曲线 2 中位于 26° 的峰对应于石

墨烯的(002)峰,与标准卡片(JPCDS 41-1487)一致,证明复合物中石墨烯的存在。RGO/MoS<sub>2</sub>/Co在44.1°、51.8°和75.9°处的衍射峰分别对应于面心结构(JPCDS 15-0806)金属钴的布拉格峰(111)、(200)和(220),且没有氧化钴的峰存在,表明了钴粒子在网状交联的RGO/MoS<sub>2</sub>结构中仍然保持着良好的结晶。根据谢乐公式计算得到钴粒子的大小约为14~20 nm。另外,RGO/MoS<sub>2</sub>中位于14.2°位置的峰比较弱,而在RGO/MoS<sub>2</sub>/Co中又变强,说明水热反应影响了MoS<sub>2</sub>的结晶,而退火作用改变了层状纳米结构的堆叠,使得二硫化钼在复合物中的结晶度增强<sup>[17]</sup>。

### 3.2 形貌分析

RGO/MoS<sub>2</sub>、RGO/MoS<sub>2</sub>/Co的SEM及HRTEM图如图2所示。

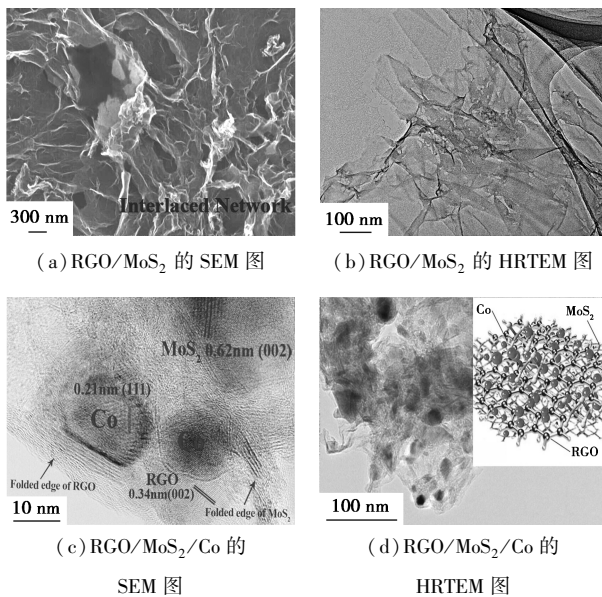


图2 RGO/MoS<sub>2</sub>及RGO/MoS<sub>2</sub>/Co的SEM和HRTEM图

从图2(a)中可以看出,RGO/MoS<sub>2</sub>在纳米尺度范围内呈现出规则的网状交联结构;从图2(b)中可以看出,RGO/MoS<sub>2</sub>呈少层半透明的褶皱状的形貌结构。从图2(c)和图2(d)中可以看出,钴纳米粒子均匀分布在褶皱如薄纱状的RGO/MoS<sub>2</sub>上,大小在10~20 nm范围内,与XRD结果一致。钴粒子良好的嵌入到层状的RGO/MoS<sub>2</sub>结构中,在RGO/MoS<sub>2</sub>结构外没有发现孤立的钴粒子,说明网状交联的RGO/MoS<sub>2</sub>能有效地约束钴粒子的位置,也印证了RGO/MoS<sub>2</sub>/Co的成功合成,模拟微观效果图如图2(d)中的插图所示。

### 3.3 拉曼光谱分析

利用拉曼光谱技术对RGO/MoS<sub>2</sub>和RGO/MoS<sub>2</sub>/Co进行表征,结果如图3所示。

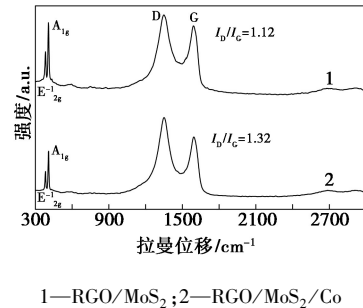


图3 RGO/MoS<sub>2</sub>和RGO/MoS<sub>2</sub>/Co的常温拉曼光谱

从图3中可以看到,RGO/MoS<sub>2</sub>和RGO/MoS<sub>2</sub>/Co的E<sub>2g</sub><sup>-1</sup>和A<sub>1g</sub><sup>1</sup>模式峰的位置分别对应于383.04、406.74 cm<sup>-1</sup>和382.63、408.18 cm<sup>-1</sup>由两者的E<sub>2g</sub><sup>-1</sup>和A<sub>1g</sub><sup>1</sup>峰位差为23.7 cm<sup>-1</sup>和25.55 cm<sup>-1</sup>均可以判断出少层二硫化钼的存在。并且从23.7 cm<sup>-1</sup>和25.55 cm<sup>-1</sup>的微小差距发现,在合成RGO/MoS<sub>2</sub>/Co后,二硫化钼的层数并没有发生明显的改变<sup>[18]</sup>。E<sub>2g</sub><sup>-1</sup>峰的微小红移和A<sub>1g</sub><sup>1</sup>峰的微小蓝移是RGO/MoS<sub>2</sub>/Co中复杂的堆叠结构、其他相互作用力和弱的范德华力共同作用的结果。因此,在合成RGO/MoS<sub>2</sub>/Co后,虽然水热反应会在一定程度上影响二硫化钼的结晶度,但是退火过程使得二硫化钼的堆叠更趋于有序,结晶度提高,这与XRD图谱中RGO/MoS<sub>2</sub>/Co合成前后二硫化钼的衍射峰变强一致。石墨烯的特征峰D峰(也称缺陷峰)和G峰(与碳-碳键之间的伸缩振动有关)都分别出现在1346 cm<sup>-1</sup>和1592 cm<sup>-1</sup>附近,结果与大量的文献报道一致,表明氧化石墨烯被成功还原<sup>[19]</sup>。二者的峰强比I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>和碳杂化成分sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup>有关,从RGO/MoS<sub>2</sub>(I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>=1.12)到RGO/MoS<sub>2</sub>/Co(I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>=1.32)的变化来看,二次水热之后,石墨烯中碳原子的sp<sup>2</sup>的振动减弱,说明随着钴粒子的引入,石墨烯的表面官能团发生变化而导致石墨烯片层堆叠秩序的变化,这一发现有利于通过引入钴粒子而有效地调节RGO/MoS<sub>2</sub>的微观形态。

变温拉曼图谱用来研究从低温到室温的复合物中化学键的微观振动变化,光谱中峰位的大小与峰宽都直接反映材料内部的振动模式,如图4所示。

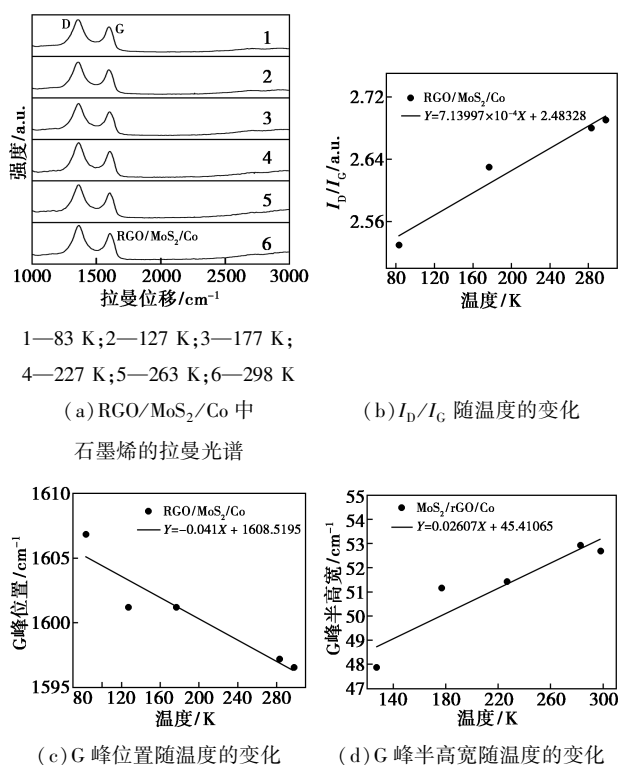


图 4 RGO/MoS<sub>2</sub>/Co 的变温拉曼光谱

从图 4(a) 中可以看出,在不同温度下的拉曼谱都具有比较相似的峰,有 2 个较宽的 D 峰和 G 峰,但是对应的峰位置与峰宽有微小差别。从图 4(b) 和图 4(c) 中可以看出,  $I_D/I_G$  随着温度的升高而增加,并且 G 峰伴有微小红移,这些表现有力印证了氧化石墨烯被成功还原,复合物中的还原氧化石墨烯表面官能团发生变化,表现为缺陷增多。由于 G 峰的状态,声子能量都与费米能级的位置以及负载材料有关,因此,随着温度升高 G 峰偏移和半高宽增加,这是由于金属钴纳米粒子的引入影响了石墨烯结构内部的  $E_{2g}$  振动模式而导致的。还原氧化石墨烯的峰位置随温度升高发生变化,是由于薄层状的石墨烯与负载的金属钴粒子相互作用加剧而导致局部晶格发生变形。

### 3.4 磁性分析

为了探究 MoS<sub>2</sub>/RGO/Co 在自旋器件方面的应用,利用 Quantum Design 公司研发的测试 (PPMS) 系统中的振动样品磁强计 (VSM) 对复合材料进行磁性测试并给出了零场冷 (ZFC) 与场冷 (FC) 条件下的  $M-T$  曲线,结果如图 5 所示。

由图 5(a) 和图 5(b) 可以看出, MoS<sub>2</sub>/RGO/Co 均表现出明显的磁滞回线,证明复合物在低温 5 K 和常温 300 K 下铁磁相的存在,但其饱和磁化强度

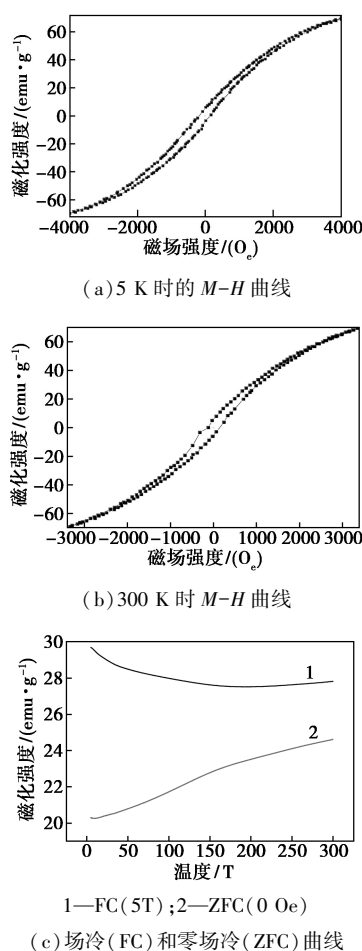


图 5 MoS<sub>2</sub>/RGO/Co 的  $M-H$  曲线及其场冷 (FC) 与零场冷 (ZFC) 曲线

( $M_s = 70 \text{ emu/g}$ , 5 K;  $M_s = 67 \text{ emu/g}$ , 300 K) 与块状金属钴 (168 emu/g) 有差别。这不仅是因为钴在 MoS<sub>2</sub>/RGO/Co 复合物中以微小颗粒存在,还有另外 2 个原因:一是钴表层在空气中发生氧化降低了饱和磁化强度<sup>[20]</sup>;二是作为稀磁半导体的二硫化钼,其饱和磁化强度在同等条件下与钴相比具有数量级的差异,且二硫化钼的饱和磁化强度对本身片层大小及环境的变化非常敏感<sup>[21]</sup>。另外, MoS<sub>2</sub>/RGO/Co 在低温 5 K 和常温 300 K 下的矫顽力 ( $H_c$ ) 大小分别是 154 Oe 和 151 Oe,说明低温下 MoS<sub>2</sub>/RGO/Co 保存剩磁的能力不输于常温。由纳米级 MoS<sub>2</sub>/RGO/Co 复合材料在低温 5 K 和常温 300 K 下对磁场的响应情况可以看出,该复合材料同时具有较好的低温和常温磁性性能,使得该复合材料的研究有助于较广应用范围的磁传感器等器件的开发。由图 5 (c) 的测试温度范围为 5 ~ 300 K, 磁场强度为 100 Oe, 场冷测试中,在冷却过程中施加了 5 T 的磁场,零场冷测试中无外加磁场。分析场冷的  $M-T$  曲

线发现,在低温区域磁化强度缓慢降低,而随着温度升高磁化强度有升高的趋势。另结合零场冷的  $M-T$  曲线发现,  $\text{MoS}_2/\text{RGO}/\text{Co}$  在 300 K 还没有达到临界点,意味着该复合物在常温以上仍有磁性特征,有可能突破其在常温及其以下的应用范围,这种特别表现得益于复合材料中界面之间的电子相互作用。因此,在进一步的研究中,很有必要通过调控钴粒子的状态和  $\text{MoS}_2/\text{RGO}$  的尺寸等对磁性的影响,继续探究  $\text{MoS}_2/\text{RGO}/\text{Co}$  的磁性适用温度范围,为发展以二维材料和功能性金属纳米材料为基础的柔性自旋电子器件奠定基础。

#### 4 结论

(1) 以氧化石墨烯为前驱体,用水热法第 1 步合成  $\text{MoS}_2/\text{RGO}$ , 然后通过第 2 步水热法引入钴纳米粒子,成功合成了具有磁性特征的  $\text{MoS}_2/\text{RGO}/\text{Co}$  复合物。

(2) 通过 XRD、SEM、HRTEM、RAMAN 的表征确定了在  $\text{MoS}_2/\text{RGO}$  中成功负载了大小约 10 ~ 20 nm 的钴粒子,钴粒子的引入可以有效调节复合物的微观结构。

(3) 利用简便的方法赋予新型复合物磁性功能,不仅使  $\text{MoS}_2/\text{RGO}/\text{Co}$  复合物在纳米自旋电子器件方面有广阔的发展前景,而且可以利用  $\text{MoS}_2/\text{RGO}/\text{Co}$  复合物良好的温度适应特征发展在不同环境温度下具有稳定功能的柔性自旋器件。

#### 参考文献

- [1] Sun J, Qian J, Zhai M, *et al.* Nitrogen-tuned transition metal Co atom embedded graphene[J]. *Chemical Physics Letters*, 2015, 638: 47-51.
- [2] Geim A K. Graphene: Status and prospects[J]. *Science*, 2009, 324(5934): 1530-1534.
- [3] He Q, Wu S, Yin Z, *et al.* Graphene-based electronic sensors[J]. *Chemical Science*, 2012, 3(6): 1764-1772.
- [4] Yin S, Goldovsky Y, Herzberg M, *et al.* Functional free-standing graphene honeycomb films[J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(23): 2972-2978.
- [5] Bao Q, Loh K P. Graphene photonics, plasmonics, and broadband optoelectronic devices[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(5): 3677-3694.
- [6] Wang H, Feng Q, Cheng Y, *et al.* Atomic bonding between metal and graphene[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(9): 4632-4638.
- [7] Vu A D, Coraux J, Chen G, *et al.* Unconventional magnetisation texture in graphene/cobalt hybrids[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 24783.
- [8] Jiang J W, Park H S, Rabczuk T.  $\text{MoS}_2$  nanoresonators: Intrinsically better than graphene[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(7): 3618-3625.
- [9] Butler S Z, Hollen S M, Cao L, *et al.* Progress, challenges, and opportunities in two-dimensional materials beyond graphene[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(4): 2898-2926.
- [10] Zhang X, Yang H D, Guo S J, *et al.* In situ growth of Ni-Fe alloy on graphene-like  $\text{MoS}_2$  for catalysis of hydrazine oxidation[J]. *J Mater Chem*, 2012, 22(28): 13925-13927.
- [11] Yuwen L H, Xu F, Xue B, *et al.* General synthesis of noble metal (Au Ag, Pd, Pt) nanocrystal modified  $\text{MoS}_2$  nanosheets and the enhanced catalytic activity of Pd- $\text{MoS}_2$  for methanol oxidation[J]. *Nanoscale*, 2014, 6: 5762-5769.
- [12] Xu M, Liang T, Shi M, *et al.* Graphene-like two-dimensional materials[J]. *Chemical Reviews*, 2013, 113(5): 3766-3798.
- [13] Huang K J, Wang L, Li J, *et al.* Electrochemical sensing based on layered  $\text{MoS}_2$ -graphene composites[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 178: 671-677.
- [14] Tai G, Zeng T, Li H, *et al.* Temperature and pH effect on reduction of graphene oxides in aqueous solution[J]. *Materials Research Express*, 2014, 1(3): 035605.
- [15] Chen Y, Wang Q, Zhu C, *et al.* Graphene/porous cobalt nanocomposite and its noticeable electrochemical hydrogen storage ability at room temperature[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(13): 5924-5927.
- [16] Yang S, Cui G, Pang S, *et al.* Fabrication of cobalt and cobalt oxide/graphene composites: Towards high-performance anode materials for lithium ion batteries[J]. *Chem Sus Chem*, 2010, (3): 236-239.
- [17] Li H, Zhang Q, Yap C C R, *et al.* From bulk to monolayer  $\text{MoS}_2$ : Evolution of Raman scattering[J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(7): 1385-1390.
- [18] McCreary A, Berkdemir A, Wang J, *et al.* Distinct photoluminescence and Raman spectroscopy signatures for identifying highly crystalline  $\text{WS}_2$  monolayers produced by different growth methods[J]. *Journal of Materials Research*, 2016, 31(7): 931-944.
- [19] Zhang J, Yang H, Shen G, *et al.* Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acid[J]. *Chemical Communications*, 2010, 46(7): 1112-1114.
- [20] Zhu G X, Wei X W, Xia C J, *et al.* Solution route to single crystalline dendritic cobalt nanostructures coated with carbon shells[J]. *Carbon*, 2007, 45(6): 1160-1166.
- [21] Gao D, Si M, Li J, *et al.* Ferromagnetism in freestanding  $\text{MoS}_2$  nanosheets[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2013, 8(1): 129. ■