

بررسی اثر گروه‌های اکسیژنی بر خواص مغناطیسی اکسیدهای گرافنی احیاء شده

نوع مقاله: علمی پژوهشی

مهناز عنایتی^{۱*}، علی نعمتی^۲، علی ضربابی^۳، محمدعلی شکرگزار^۴

^۱ دانشکده‌ی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران، تهران، ایران

^۲ دانشکده علوم مواد، دانشگاه شریف، تهران، ایران

^۳ دانشکده‌ی علوم نوین، دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران

^۴ انستیتو پاستور، تهران، ایران

* mahnazenayati@yahoo.com

چکیده:

ارتقاء شاخصه‌های مغناطیسی اکسیدهای گرافنی در کنار زیست‌سازگاری منحصر به فرد آن، این ترکیبات را به یک عامل شناختی-درمانی مبدل می‌سازد که می‌تواند در حوزه‌های پزشکی بسیار کاربردی باشد. گروه‌های اکسیژنی با برهم زدن تقارن ساختاری گرافن می‌توانند سبب القاء ممان‌های مغناطیسی و ارتقاء خواص مغناطیسی ساختارهای از این دست شوند. این در حالی است که جاهای خالی و اعوجاجات حاصل از حذف همین گروه‌ها نیز عاملی در راستای برهم خوردن تقارن ساختاری و افزایش شاخصه‌های مغناطیسی اکسیدهای گرافنی قلمداد می‌شوند. به منظور بررسی اثر عامل‌های اکسیژنی و عیوب حاصل از اکسیژن‌زدایی بر خواص مغناطیسی، اکسیدهای گرافنی با استفاده از روش اصلاح شده‌ی هامر سنتز و در ادامه با استفاده از آب مقطر احیاء شده و در نهایت در دماهای مشخصه در کوره‌های آرگونی آنیل می‌گردد. تغییرات شدت باندهای اکسیژنی و سطح عیوب ساختاری اکسیدهای گرافنی احیاء شده به ترتیب با استفاده از طیف‌سنجی مادون قرمز و طیف‌سنجی رامان مورد بررسی قرار گرفت و سپس با مشخصات مغناطیسی حاصل از داده‌های مغناطیس‌سنج ارتعاشی مطابقت داده شد. نتایج حاصل از این مطالعات حاکی از آن است که رقابت مابین اثر گروه‌های اکسیژنی و عیوب حاصل از اکسیژن‌زدایی بر تقارن ساختاری، تعیین‌کننده‌ی خواص مغناطیسی در اکسیدهای گرافنی احیاء شده است.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۳۰ آذر ۱۳۹۷

پذیرش: ۱۲ خرداد ۱۳۹۸

کلید واژه:

اکسیدهای گرافنی احیاء شده؛
گروه‌های اکسیژنی؛ عیوب
ساختاری؛ ممان مغناطیسی؛
زیست‌سازگاری؛ عامل شناختی-
درمانی

۱- مقدمه

مشخصه‌های مغناطیسی مشابه مابین بافت‌های آسیب‌دیده و سالم سبب شده تا کنتراست تصاویر حاصله از دستگاه MRI در موارد خاص تشخیص، کمتر از مقدار مورد

نیاز باشد [۱]. بهره‌گیری از مواد مغناطیسی که به تغییر در این مشخصه‌ها و به موازات آن تغییر در شدت سیگنال‌های ارسالی و بهبود کنتراست تصویری در MRI می‌انجامد، تنها گزینه‌ی شناخته شده برای حل این معضل به حساب می‌آید



[۳-۱]. با این همه تأثیرات سوء این مواد بر بافت‌های بیولوژیکی نظیر سمیت عامل‌های کنتراست T_1 و فعل و انفعالات بیولوژیکی عامل‌های T_2 با پلاسمای خونی از کارآمدی این گزینه‌ها تا حد زیادی می‌کاهد [۳]. ضرورت استفاده از عوامل کنتراستی در جهت ارتقاء کیفیت تصاویر MRI برای مقاصد خاص درمان از یکسو و مشکلات زیستی عامل‌های موجود از سوی دیگر، شناسایی عامل کنتراستی جدید با مشخصات مغناطیسی و زیستی قابل قبول را به یکی از ضرورت‌های پژوهشی حوزه‌های تشخیص-پزشکی بدل کرده است [۳،۲]. عامل‌های کنتراست MRI بر پایه‌ی ترکیبات کربنی برای اولین بار توسط Romeroaburto معرفی شد [۴]. نکته‌ی جالب توجه در ارتباط با این ترکیبات، ذاتیه‌ی دیامغناطیس مواد کربنی است که به واسطه‌ی آن عملاً امکان تغییر در شاخصه‌های مغناطیسی بافت و به موازات آن کنتراست تصویری وجود نخواهد داشت [۴-۸]. با این حال ادعای پژوهشگران در خصوص اثر عیوب ساختاری در برهم زدن تقارن ساختاری و به موازات آن القای ممان‌های مغناطیسی در شبکه‌ی گرافنی، ما را به این نتیجه رساند که می‌توان یک عامل کنتراست جدید برای دستگاه MRI، بر پایه‌ی ترکیبات گرافنی با ساختاری معیوب تعریف کرد [۹-۱۱].

به منظور برهم‌زدن تقارن ساختاری شبکه‌ی گرافن، اکسیژن به عنوان یک عیب وارد ساختار می‌گردد. گروه‌های اکسیژنی، تقارن ساختاری را در زیر شبکه‌های گرافنی برهم می‌زنند و آن را از یک ترکیب آب‌گریز به ترکیبی آب‌دوست بدل می‌کنند؛ مشخصه‌ای که به واسطه‌ی آن زیست‌سازگاری اکسیدهای گرافن و کاربری مثبت آن‌ها در محیط‌های

فیزیولوژی، ارتقاء می‌یابد [۹]. افزون بر عامل‌های اکسیژنی، خروج گروه‌های اکسیژنی از شبکه‌ی گرافنی و جاهای خالی حاصل از آن نیز می‌تواند تقارن ساختاری را در شبکه‌های GO برهم زده و القای مولفه‌های مغناطیسی در ساختارهای از این دست را ممکن سازد [۷-۱۱]. این درحالی است که حذف عامل‌های اکسیژنی و توانایی ساختارهای گرافنی در بازیابی خود، شرایط را برای تشکیل صفحات شبه‌گرافنی و به موازات آن حذف ممان‌های مغناطیسی از ساختارهای اکسیدهای گرافنی احیاء شده فراهم می‌سازد.

۲- فعالیت‌های تجربی

به منظر سنتز اکسید گرافن، ۲ گرم پودر گرافیت (فولکا) به ۱۰۰ میلی‌لیتر اسیدسولفوریک غلیظ شده در دمای اتاق تحت شرایط همزنی اضافه گشت. با استفاده از یک حمام یخ، از دمای مخلوط کاسته می‌شود؛ به گونه‌ای که دمای آن برای مدت زمان ۳۰ دقیقه در زیر 5°C تثبیت شود. در ادامه، ۸ گرم پرمنگنات پتاسیم به آهستگی تحت شرایط همزنی به مخلوط اضافه شد. سپس ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر به مخلوط اضافه شده و همزنی آن برای یک ساعت دیگر ادامه می‌یابد. حجم مخلوط با استفاده از آب مقطر به ۳۰۰ میلی‌لیتر می‌رسد تا بدین ترتیب مخلوط رقیق شود. به منظور احیای پرمنگنات‌های پتاسیم باقی‌مانده در مخلوط، پراکسید هیدروژن به آن اضافه شد. در انتهای فرآیند، رسوبات حاصله فیلتر و با ۸۰۰ میلی‌لیتر محلول اسیدکلریدریک ۵٪ شسته می‌شود و با قرارگیری در خشک‌کن دمای 45°C برای ۲۴ ساعت خشک می‌گردد. به منظور احیای GO، ۴۰۰ میلی‌گرم از این پودر به ۸۰۰



میلی لیتر آب مقطر اضافه شده و مخلوط برای بازه‌ی زمانی ۸ روز در دمای 80°C همزده می‌شود. در انتهای بازه‌ی زمانی مذکور، مخلوط با استفاده از سانتریفوژ جدا می‌شود و رسوبات حاصله در خشک‌کن، خشک می‌گردد [۷-۱۴]. RGO حاصله در دماهای مشخص ۲۰۰، ۴۰۰، ۶۰۰ و ۸۰۰ با سرعت گرمایشی $5^{\circ}\text{C}/\text{min}^{-1}$ در کوره‌ی با اتمسفر آرگون آنیل شدند. تغییرات ساختاری نمونه‌های RGO با استفاده از طیف‌های پراش اشعه‌ی X (XRD)^۱، طیف مادون قرمز (FTIR)^۲ و طیف‌های رامان^۳ مورد بررسی قرار می‌گیرد و اثر چنین تغییراتی بر خواص مغناطیسی نهایی نمونه‌ها با استفاده از مطالعه‌ی نتایج حاصل از طیف سنج ارتعاشی (VSM)^۴ به بحث گذاشته می‌شود.

۳- نتایج و بحث

شکل ۱ الگوی XRD نمونه‌های اکسیدگرافن را تحت اثر دماهای متفاوت از آنیل نشان می‌دهد. الگوی XRD گرافیت شامل یک پیک تیز و قوی در بازتابش $2\theta = 26.48^{\circ}$ است. این پیک از بازتابش ساختار لایه‌ای گرافیت با فاصله‌ی لایه‌ای 0.335nm در امتداد جهات (۰۰۲) حاصل شده است. در الگوی نمونه‌ی RGO نشانه‌ای از پیک گرافیت به چشم نمی‌خورد.

در این طیف دو پیک یکی تند و تیز در موقعیت $2\theta = 10.3^{\circ}$ و دیگری پهن و گسترده در موقعیت $2\theta = 24.8^{\circ}$ قابل شناسایی است. پیک تند از بازتابش صفحات (۰۰۱) از اکسیدگرافن با فاصله‌ی بین لایه‌ای 0.88nm حاصل شده

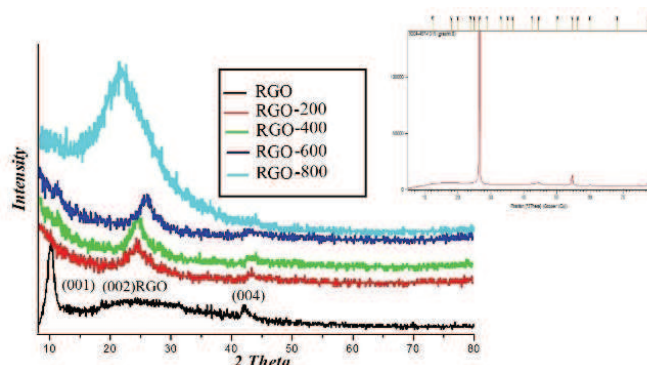
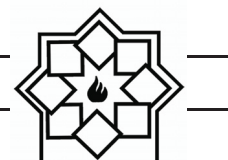
است. افزایش فاصله‌ی صفحات GO در قیاس با ساختار اصلی گرافیت می‌تواند به عنوان پیامدی از حضور گروه‌های اکسیژنی در حفاصل این صفحات تلقی شود. این در حالی است که پیک پهن‌تر با فواصل بین لایه‌ای تقریباً 0.378nm در این طیف به احیای شیمیایی و تشکیل RGO نسبت داده می‌شود. به نظر می‌رسد خروج حجم زیادی از گروه‌های اکسیژنی و عیوب ساختاری حاصل از این خروج به تحصیل ساختار معوج و بی‌نظم می‌انجامد که ماحصل آن تشکیل پیکی پهن و نسبتاً عریض در قیاس با پیک تند و تیز گرافیت است [۱۲-۱۴]. تحت تاثیر احیای حرارتی، از شدت پیک اکسیدگرافن رفته‌رفته کاسته شده و به موازات آن بر شدت پیک پهن و عریض RGO افزوده می‌شود. ضمن آنکه موقعیت پراشی این پیک با افزایش دمای آنیل تا 600°C به سمت زوایایی پراشی بزرگ‌تر جابه‌جا شده است. افزایش زوایای پراشی پیک RGO بر کاهش فواصل صفحه‌ای ساختار آن دلالت دارد. کاهش شدید این فواصل را می‌توان به خروج گروه‌های اکسیژنی از ساختار گرافنی نسبت داد [۱۴]. البته بایستی خاطر نشان کرد که خروج حجم وسیع گروه‌های اکسیژنی و عیوب حاصل از آن می‌تواند منجر به اعوجاجات ساختاری و تراکم صفحات RGO گردد که این مهم خود می‌تواند در کاهش فاصله‌ی صفحاتی نقشی کلیدی را ایفاء کند. در دمای 600°C اما، موقعیت پیک RGO بار دیگر به سمت زوایای کوچک‌تر جابه‌جا می‌شود. این جابه‌جایی را می‌توان به عنوان نشانه‌ای از افزایش فاصله صفحاتی در ساختار RGO تلقی کرد. این احتمال وجود دارد که در این دما شرایط برای بازیابی و ترمیم ساختار صفحات گرافنی فراهم آمده باشد.

¹ X-Ray Diffraction (XRD)

² Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

³ Raman

⁴ Vibrating Sample Magnetometer (VSM)

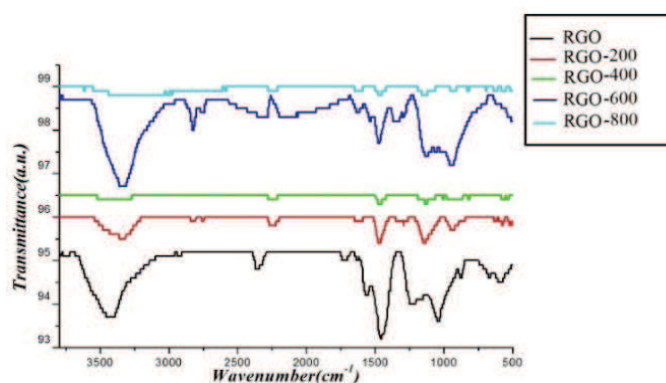


شکل ۱- الگوی XRD نمونه‌های RGO پیش و پس از فرآیند آنیل

[۱۲-۱۴]. با افزایش دمای آنیل تا سقف 600°C از شدت باندهای اکسیژنی کاسته می‌شود. شدت باندهای اکسیژنی پس از افزایشی چشم‌گیر در دمای 600°C مجدداً در دمای 800°C کاهش می‌یابد. افزایش شدت باندهای اکسیژنی در دماهای بالا آنیل نشانه‌ای از محتوای اکسیژنی بالاتر این نمونه نسبت به دماهای پایین‌تر است. این احتمال وجود دارد که تحت دمای 600°C شرایط برای بازیابی و ترمیم ساختار گرافن مساعد گردد. تحت چنین شرایطی گروه‌های اکسیژنی کمتری از ساختار خارج شده و محتوای اکسیژنی نسبت به دمای پایین‌تر افزایش پیدا می‌کند. در دماهای 800°C بار دیگر از محتوای اکسیژنی نمونه‌ی RGO کاسته می‌شود.

بازیابی ساختاری، چیش مجدد صفحات به صورت منظم بر روی یکدیگر را امکان پذیر می‌سازد. چنین چیشی می‌تواند در افزایش فاصله‌ی صفحاتی تاثیرگذار باشد. در دمای 800°C بار دیگر موقعیت پیک RGO به سمت زوایای بزرگ‌تر جابه‌جا می‌شود. این جابه‌جایی را می‌توان با استناد به شکست پیوندهای کربنی، خروج بیشتر گروه‌های اکسیژنی، اعوجاجات ساختاری و البته متراکم شدن مجدد صفحات گرافنی توجیه کرد [۱۴، ۱۵].

شکل ۲ طیف FTIR از نمونه‌های RGO را پیش و پس از فرآیند آنیل به تصویر کشیده است. حضور باندهای جذبی اکسیژنی با استناد به الگوی FTIR قابل تایید است



شکل ۲- الگوی FTIR نمونه‌های RGO پیش و پس از فرآیند آنیل



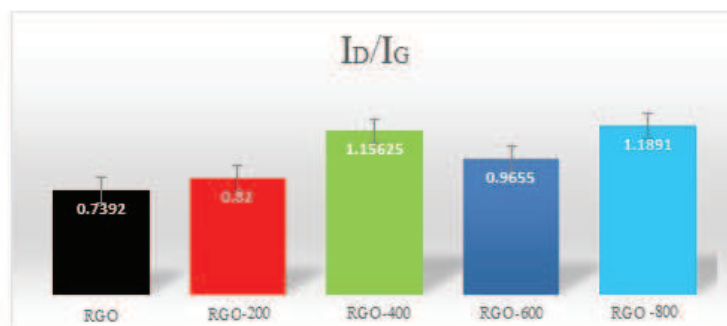
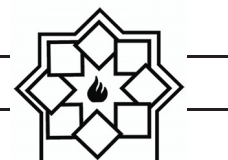
طیف‌نگار رامان ابزاری قدرتمند در شناسایی تغییرات ساختاری ترکیبات پایه‌ی کربنی است [۱۵-۲۰]. در طیف‌های رامان، باند D در محدوده‌ی جذبی (1300 cm^{-1}) نشانگر اتم‌های کربنی است که به صورت sp^3 با یکدیگر پیوند داده‌اند. باند G اما، در محدوده‌ی جذبی ($1500-1600\text{ cm}^{-1}$) به اتم‌های کربنی اختصاص پیدا می‌کند که به صورت sp^2 با یکدیگر پیوند برقرار کرده‌اند. نسبت شدت این دو طیف جذبی (I_D/I_G) معیاری از سطح عیوب در ساختارهای کربنی تلقی می‌شود. افزایش ابتدایی دما تا سقف 400°C منجر به افزایش نسبت I_D/I_G می‌شود (شکل ۳). ارتقای سطح عیوب ساختاری اکسیدهای گرافنی در دماهای پایین از آنیل، معمولاً به خروج گروه‌های اکسیژنی از ساختار و احیای حرارتی آن منسوب می‌شود [۱۹-۲۰]. نسبت I_D/I_G در دمای 600°C به یکباره کاهش پیدا می‌کند. کاهش این نسبت موید تحصیل ساختاری منظم‌تر است [۱۵]. احتمالاً خروج گروه‌های اکسیژنی و تامین انرژی لازم در این دما برای انجام فرآیندهای بازسازی و ترمیم سبب شده تا صفحات بازبایی شده از RGO بتواند به صورت منظم بر روی یکدیگر چیده شوند. این نتیجه کاملاً در تصدیق مشاهدات XRD و FTIR است. در دمای 800°C اما، بار دیگر بر سطح عیوب ساختاری نمونه‌ی RGO افزوده می‌شود. افزایش سطح عیب در این دما می‌تواند پیامد خروج گروه‌های اکسیژنی و شکست پیوندهای C-C در شبکه‌ی گرافنی باشد [۱۵، ۱۸].

شکل ۴ رفتارهای مغناطیسی نمونه‌های RGO را نسبت به میدان پیش از آنیل و در دماهای مختلف از آنیل نشان می‌دهد. نمونه‌ی RGO پیش از انجام فرآیند آنیل، خاصیت

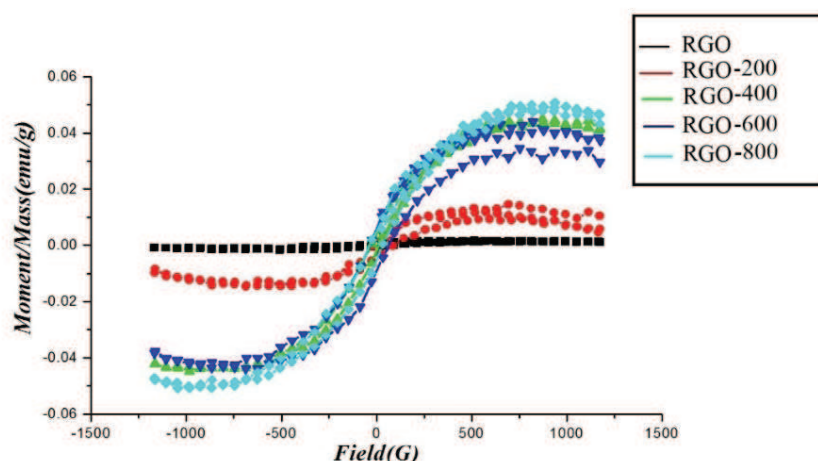
مغناطیس‌شوندگی ضعیفی را از خود بروز می‌دهند. تشکیل حلقه‌ی پسماند^۱ باریک نمونه‌ی RGO، بر رفتار فرومغناطیسی این نمونه دلالت دارد [۲۱]. تفاوت رفتارهای مغناطیسی اکسیدگرافن در قیاس با گرافن خالص (به عنوان یک ماده‌ی دیا مغناطیس) به حضور گروه‌های اکسیژنی و اثر آن‌ها در بهم‌زدن تقارن زیرشبکه‌های گرافنی نسبت داده می‌شود [۷، ۱۵].

آنیل حرارتی تا دمای 600°C به خروج حجم زیادی از گروه‌های اکسیژنی می‌انجامد. در نتیجه‌ی خروج این حجم از گروه‌های اکسیژنی، سطح عیوب ساختاری نمونه افزایش پیدا می‌کند. گروه‌های هیدروکسیلی به واسطه‌ی اتصال خود به یکی از زیرشبکه‌های گرافنی و گروه‌های اپکسی به واسطه‌ی تاثیر بر دانسیته‌ی لبه‌های زیگزاگی، تقارن ساختاری را در شبکه‌های گرافنی برهم‌زده و به القای ممان‌های مغناطیسی در چنین ساختارها می‌انجامد. مشخصاً حذف این عوامل سبب می‌شود تا ساختار RGO متقارن‌تر گردد [۹]. این در حالی است که عیوب ساختاری حاصل از این خروج خود می‌تواند در برهم‌زدن تقارن شبکه‌گرافنی اثرگذار باشد [۱۵]. با استناد به این مهم که رفتار فرومغناطیسی این نمونه‌های در محدوده‌ی دمایی مورد بررسی افزایش داشته است؛ منطقی است اگر بگوییم تاثیر جاهای خالی اکسیژنی در برهم‌زدن تقارن نسبت به حذف گروه‌های اکسیژنی و اثر حذف آن در افزایش تقارن ساختاری غالب است. کاهش شدت نسبی I_D/I_G ، محتوای اکسیژن بیشتر نمونه‌ی آنیل شده در دمای 600°C نسبت به دماهای پایین‌تر و حتی جابه‌جایی موقعیت پیک پراشی

^۱ Hysteresis



شکل ۳- نسبت شدت پیک‌های جذبی ID/IG برای نمونه‌های RGO نسبت به دماهای مختلف از آنیل



شکل ۴- رفتار مغناطیسی نمونه‌های RGO نسبت به میدان قبل و پس از آنیل

پیوندهای کربنی و خروج گروه‌های اکسیژنی از شبکه‌ی گرافنی نسبت داده شده است [۱۲-۱۵]. ماحصل این تغییرات پیدایش سطح بالاتری از عیوب و القای ممان‌های مغناطیسی بیشتر در ساختار گرافنی است که به موجب آن خواص مغناطیسی در این دما افزایش پیدا می‌کند. افزایش خواص مغناطیسی در این دما نیز بر نقش پررنگ‌تر عیوب حاصل از اکسیژن زدای در القای ممان‌های مغناطیسی نسبت به حضور چنین گروه‌های در شبکه‌ی RGO تاکید دارد.

RGO به سمت زوایای کوچکتر همگی گواه انجام فرآیندهای بازیابی و ترمیم ساختاری در شبکه‌ی RGO است. افت خواص مغناطیس نمونه‌ها در دمای 600°C نتیجه‌ی همین فرآیندهای ترمیم و بازسازی و کاهش سطح عیوب ساختاری و البته ممان‌های مغناطیسی القاء شده در ساختار محسوب می‌شود. [۱۵]. با رسیدن دما به 800°C مقدار نسبی ID/IG به عنوان شاخصه‌ی سطح عیب در نمونه‌ی RGO افزایش پیدا می‌کند. افزایش سطح عیب در این دما با استناد به مشاهدات XRD و FTIR، به شکست



۴- نتیجه گیری

نتایج حاصل از این مطالعه از ظهور مغناطیس‌های نامتعارف در ساختارهای اکسیدهای گرافنی پرده برمی‌دارد. رفتارهای فرومغناطیسی اکسیدهای گرافنی نتیجه‌ی خروج گروه‌های اکسیژنی و عیوب حاصل از این خروج است. در نتیجه‌ی عیوب اکسیژن‌زدای تقارن ساختاری در زیر شبکه‌های گرافنی از دست می‌رود و به موجب آن ممان‌های مغناطیسی در چنین ساختارهای حاصل می‌گردد. مشخصا تاثیر عیوب حاصل از اکسیژن‌زدای بر تقارن ساختاری شبکه‌ی گرافنی نسبت به حضور گروه‌های اکسیژنی در چنین ساختارهای بیشتر است. هرچند این نتیجه‌گیری ممکن است در سایر اکسیدهای گرافنی با توجه به شرایط غیرایزومتریک این ترکیبات و اثر عوامل مختلف در خواص نهایی آن مصداق پیدا نکند. با استناد به شاخصه‌های ممتاز زیستی اکسیدهای گرافنی و تایید رفتار مغناطیسی چنین ترکیباتی می‌توان ادعا کرد که اکسیدهای گرافنی در آینده‌ای نه چندان دور به یک عامل کنتراستی کاربردی برای دستگاه MRI مبدل می‌گردد.

مراجع

- Molecular Medicine, vol. 38, no. 5, , 2016, 1319–1326.
- [4] R. Romero-Aburto et al., “Fluorinated graphene oxide; A new multimodal material for biological applications,” *Advanced Materials*, vol. 25, no. 39, 2013, 5632–5637.
- [5] O. V Yazyev, “Emergence of magnetism in graphene materials and nanostructures,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 73, no. 5, 2010, 234–244.
- [6] O. V Yazyev and L. Helm, “Defect-induced magnetism in graphene,” *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 75, no. 12, 2007, 150–162.
- [7] M. Wang and C. M. Li, “Magnetism in graphene oxide,” *New Journal of Physics*, vol. 12, 2010, 473–478.
- [8] P. Esquinazi, W. Hergert, D. Spemann, A. Setzer, and A. Ernst, “Defect-induced magnetism in solids,” *IEEE Transactions on Magnetism*, vol. 49, no. 8, 2013, 4668–4674.
- [9] C. Chung, Y. K. Kim, D. Shin, S. R. Ryoo, B. H. Hong, and D. H. Min, “Biomedical applications of graphene and graphene oxide,” *Accounts of Chemical Research*, vol. 46, no. 10, 2013, 2211–2224.
- [10] Y. Wang et al., “Room-temperature ferromagnetism of graphene,” *Nano Letters*, vol. 9, no. 1, , 2009, 220–224
- [11] S. K. Sarkar, K. K. Raul, S. S. Pradhan, S. Basu, and A. Nayak, “Magnetic properties of graphite oxide and reduced graphene oxide,” *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 64, 2014, 78–82.
- [12] C. W. B. and R. S. R. D.R. Dreyer, S. Park, “Chemistry of graphene oxide,” *Chemical Society of Reviews.*, vol. 39, 2010, 228–240.
- [13] K. A. Mkhoyan et al., “Atomic and electronic structure of graphene-oxide,” *Nano Letters*, vol. 9, no. 3, 2009, 1058–1063.
- [14] L. Stobinski et al., “Graphene oxide and
- [1] H. Shokrollahi, “Contrast agents for MRI,” *Materials Science and Engineering C*, vol. 33, no. 8, 2013, 4485–4497.
- [2] D. Hao, T. Ai, F. Goerner, X. Hu, V. M. Runge, and M. Tweedle, “MRI contrast agents: Basic chemistry and safety,” *Journal of Magnetic Resonance Imaging*, vol. 36, no. 5, 2012, 1060–1071.
- [3] Y. D. Xiao, R. Paudel, J. Liu, C. Ma, Z. S. Zhang, and S. K. Zhou, “MRI contrast agents: Classification and application (Review),” *International Journal of*



- reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods,” *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 195, 2014, 145–154.
- [15] G. Khurana, N. Kumar, R. K. Kotnala, T. Nautiyal, and R. S. Katiyar, “Temperature tuned defect induced magnetism in reduced graphene oxide,” *Nanoscale*, vol. 5, no. 8, 2013, 3346–3349.
- [16] C. K. Chua and M. Pumera, “Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint,” *Chemical Society reviews*, vol. 43, no. 1, 2014, 291–312.
- [17] A. Bagri, C. Mattevi, M. Acik, Y. J. Chabal, M. Chhowalla, and V. B. Shenoy, “Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide,” *Nature Chemistry*, vol. 2, no. 7, 2010, 581–587.
- [18] A. Diamantopoulou, S. Glenis, G. Zolnierkiwicz, N. Guskos, and V. Likodimos, “Magnetism in pristine and chemically reduced graphene oxide,” *Journal of Applied Physics*, vol. 121, no. 4, 2017, 110–119.
- [19] I. Childres, L. Jauregui, W. Park, H. Cao, and Y. Chen, “Raman Spectroscopy of Graphene and Related Materials,” *New Developments in Photon and Materials Research*, 2013, 1–20.
- [20] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, “Raman spectroscopy in graphene,” *Physics Reports*, vol. 473, no. 5–6, pp. 51–87, 2009, 236–239.
- [21] S. M. and M. F. Hansen, *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*. Wiley & Sons, 2007.