胆酸手性氧化石墨烯杂化材料的制备及性能研究

黄骅隽^{a,b} 任重磊^{a,b} 陈宇^{a,b} 杨万泰^{a,b} 邓建平^{*,a,b}

(^a 北京化工大学 化工资源有效利用国家重点实验室 北京 100029)

(^b 北京化工大学材料科学与工程学院 北京 100029)

摘要 手性科学与手性材料的重要性日益凸显。本课题基于氧化石墨烯(GO)和生物质胆酸(CA),建立了一种利用 Click 技术对 GO 进行手性功能化的化学方法,同时制备一类具有手性的新型氧化石墨烯杂化材料。以石墨粉为原料,采用改进的 Hummers 法制备了氧化石墨烯,之后引入 N₃ 基团;同时将胆酸炔丙基化。通过点击化学技术制备了胆酸手性氧化石墨烯杂化材料(CA/GO)。利用 FT-IR, XRD, 拉曼光谱, UV-Vis 吸收, 热重等技术对所制备的 CA/GO 手性杂化材料进行了表征。

关键词 手性材料; 氧化石墨烯; 胆酸; click 反应

Cholic Acid/Graphene Oxide Chiral Hybrid Material: Preparation and Characterizations

Huang, Huajun^{a,b} Ren, Chonglei^{a,b} Chen, Yu^{a,b} Yang, Wantai^{a,b} Deng, Jianping^{*,a,b}

(^a State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

(^b College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract The importance of chiral science and chiral materials has been increasingly highlighted. Meanwhile, graphene oxide (GO) and the derivatives are emerging materials with remarkable electronic, mechanical, and thermal properties. The present study intends to chirally functionalize oxide graphene (GO) by using a biomass cholic acid (CA), by which to establish a novel type of chiral hybrid materials. Based on expandable graphite powder, slightly modified Hummers method was adopted to prepare GO, on which 3-azidopropyltrimethoxysilane (APTMS) as N₃ moieties were covalently attached by taking advantage of the reaction between the alkoxy groups of APTMS and the hydroxyl and epoxide groups of GO sheets, providing GO/APTMS. Alkynylated CA was prepared by a reaction of CA and propargylamine in the presence of isobutyl chloroformate and 4-methylmorpholine taken, according to our earlier method. Then, the solution was dried over anhydrous MgSO₄, filtered, concentrated, and then purified by recrystallization twice from THF/hexane. Furthermore, the product was structurally identified by FT-IR and ¹H NMR. Subsequently, alkynylated CA was grafted onto the surface of GO sheets through a “click” reaction between the azido groups on GO and the ethynyl groups in the alkynylated CA to produce chirally functionalized GO. The reaction was accomplished under a nitrogen atmosphere with addition of dry DMF, GO/APTMS, Alkynylated CA, CuBr, and PMDETA at room temperature for 48 h with magnetic stirring. Then the product was obtained by centrifugation at 18000 r/min for 30 min and further cleaned for three cycles by washing with DMF under sonication and centrifugation. Finally, the resulting chiral GO hybrid was dried under vacuum overnight and subjected to characterizations including FT-IR, XRD, XPS, Raman, TG, AFM, HRTEM, CD and UV. The characterizations in combination identified the success in preparing the target chiral hybrid material.

Keywords chiral materials; graphene oxide; cholic acid; click reaction

1 引言

氧化石墨烯(GO)是氧化还原法制备石墨烯(RGO)的前驱体。GO 本身也是一种优良的二维纳米材料,具有机械强度高、导热能力强、良好的生物相容性、大的比表面积等优点^[1]。此外 GO 上还含有大量的含氧活

基团(如 COOH, OH 等),使其便于和其他物质反应,进一步实现 GO 表面功能化。含氧官能团还利于 GO 在水中或其它强极性溶剂中分散^[2,3]。由于其独特的共轭结构、低成本及良好的生物相容性,GO 近年来在许多领域受到重视,如制备高性能复合材料、传感器、生物医用材料等^[3,4]。

* E-mail: dengjp@mail.buct.edu.cn.

Received August 28, 2014; published October 17, 2014.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21274008, 21174010), the Funds for Creative Research Groups of China (No. 51221002) and the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education (SRFDP No. 20120010130002).

项目受国家自然科学基金(Nos. 21274008, 21174010)、国家自然科学基金—创新研究群体科学基金(No. 51221002)和高等学校博士学科点专项科研基金(SRFDP No. 20120010130002)资助。

近来研究者们通过共价键功能化等方法,制备了系列石墨烯基功能材料^[5,25].例如,将小分子或聚合物接枝在GO片层,以进一步改善其性能^[6].原子转移自由基聚合(ATRP)已被成功用于将聚苯乙烯接在GO表面,从而提高了GO在有机溶剂中的分散性^[7].Click反应也是一种改性GO常用方法^[8~10,26].通过Click反应也可将聚苯乙烯接在石墨烯片层中^[10].但迄今,关于手性功能化(氧化)石墨烯的研究还很少见^[11,12].本研究成功建立利用Click技术对GO进行手性化行之有效的化学方法.

胆酸是人和动物胆汁的主要组成成分^[13],具有两亲性,在合适溶剂中可形成胶束^[14].此外胆酸还含有手性碳原子,在手性领域具有很好的应用潜能.良好的生物相容性、甾环的高稳定性、分子的两亲性和手性、分子的自组装能力等^[15],使胆酸近年来在生物医药和化学领域引起了广泛兴趣,已被成功用于不对称合成、分子识别、药物传送体系和高分子生物材料等方面^[16].本文中我们首先通过硅烷偶联剂将叠氮基团引入到GO表面,再将经过炔基化的胆酸通过Click反应接在GO表面,以此实现了对GO的手性功能化,同时制备了一种新型的手性石墨烯杂化材料.本研究的实验思路如图1所示.

2 结果与讨论

2.1 胆酸炔基化

胆酸炔基化产物的产率在60%左右,通过FT-IR光

谱测试,初步探讨了其结构.如图2所示,谱线a是胆酸的红外光谱,在原料胆酸中 1716 cm^{-1} 处对应的是羧基团 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰.谱线b代表炔基化产物的红外光谱, 2120 cm^{-1} 处的吸收峰来自于产物中 $\text{C}\equiv\text{C}$ 基团的红外吸收,此外在 1646 和 1549 cm^{-1} 处对应的是酰胺基团的特征吸收峰.通过两者的谱图对比,初步判断我们成功地对胆酸进行了炔基化.

为了进一步确定产物的结构,我们对其又进行了 ^1H NMR核磁测试(600 MHz , CDCl_3).如图S1 (Supporting Information)所示,通过对比分析胆酸和炔基化胆酸的核磁氢谱,炔基化产物具体的核磁峰位如下: ^1H NMR δ : $0.73\sim 0.96$ [m, 9H, f(参考图S1中H的编号)], 2.11 [s, 1H, a(参考图S1中H的编号)], $3.49\sim 4.12$ [m, 8H, b, d, e(参考图S1中H的编号)], 6.26 [s, H, c(参考图S1中H的编号)].进一步说明已成功对胆酸炔基化.

2.2 CA/GO 杂化材料

图3为GO、中间产物GO/APTMS和终产物CA/GO的红外光谱.与文献^[17]报道一致,GO有很多特征吸收峰, 1721 cm^{-1} 处为羧基中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰, 1636 cm^{-1} 为 $\text{C}=\text{C}$ 双键的红外吸收峰, 1065 cm^{-1} 为环氧基团中 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动峰, 3416 cm^{-1} 处又强又宽的峰为羟基的伸缩振动.而在中间产物GO/APTMS谱图中, 2113 cm^{-1} 处出现明显的 N_3 基团红外吸收峰, 1114 cm^{-1} 处的尖峰为 $\text{Si}-\text{O}$ 的伸缩振动.对比发现,在终产物CA/GO

图1 胆酸手性化氧化石墨烯杂化材料的制备

Figure 1 Schematic illustration for chiralizing graphene oxide (GO) by cholic acid

图2 原料胆酸(a)和炔基化胆酸(b)的红外光谱图

Figure 2 FT-IR spectra of cholic acid (a) and alkynylated cholic acid (b)

中,不但 2113 cm^{-1} 处的叠氮基团的吸收峰消失了,同时在 1635 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$)和 1566 cm^{-1} ($\text{N}-\text{H}$)出现酰胺键的特征吸收峰. 基于以上讨论可以说明 Click 反应的发生,胆酸基团已成功接在 GO 上.

图3 GO (a), GO/APTMS (b)和 CA/GO (c)的红外光谱

Figure 3 FT-IR spectra of GO (a), GO/APTMS (b) and CA/GO (c)

XRD 是用于表征 GO 材料的常用方法之一^[18]. 图 4 为石墨、GO, GO/APTMS 和 CA /GO 的 XRD 衍射图谱,从图谱上可看到 GO 在 $2\theta=10.67^\circ$ 处出现衍射峰,对应的是 GO 的(001)晶面,通过计算得出晶面间距为 0.83 nm . 在 $2\theta=22.21^\circ$ 处出现一个强度较弱且峰型较宽的衍射峰,此峰的位置和石墨的衍射峰($2\theta=26.48^\circ$)非常接近,表明所制备的氧化石墨烯部分以无序状态堆叠到一起. 而在 GO/APTMS 中衍射峰向小角度方向发生了移动,出现在 $2\theta=10.29^\circ$,对应的晶面距为 0.86 nm ,表明硅烷偶联剂 APTMS 成功接到氧化石墨烯表面,因此扩大了 GO 的晶面间距. 同样在 CA/GO 中衍射峰向小角度方向发生了更大范围的移动,出现在 $2\theta=8.78^\circ$,由此得

到的晶面间距为 1.01 nm ,这说明 click 反应成功发生,胆酸顺利接在 GO 表面,这也进一步扩大了氧化石墨烯的晶面间距. 值得强调的是,晶面间距的扩大降低了层间的作用力,有利于有机溶剂分子进入到 GO 层间,从而改善了 CA/GO 在有机溶剂中的分散性,具体内容将在下文讨论. 另外,GO/APTMS 和 CA/GO 在 $2\theta=26.48^\circ$ 处都出现了一个又强又尖的衍射峰,这与石墨的衍射峰($2\theta=26.48^\circ$)基本重合,这是因为插在石墨烯层间的含氧官能团在反应过程中被破坏,石墨烯片层间由于 $\pi-\pi$ 相互作用又重新堆叠在一起,导致其部分恢复了石墨的晶体结构.

图4 CA/GO (a), GO/APTMS (b), 氧化石墨烯(c)和石墨(d)的 XRD 衍射图

Figure 4 Typical X-ray diffraction patterns of CA/GO (a), GO/APTMS (b), GO (c) and graphite (d)

为了获得 CA/GO 杂化材料的元素组成及各元素含量,我们对其进行了 X 射线光电子能谱(XPS)测试. 测试结果如图 S2 所示,同样说明了每一步反应的成功进行,并得到了目标产物. 拉曼光谱对石墨烯结构的改变很敏感,是一种理想的表征碳材料微观构造的技术. 图 5 是所测定的拉曼光谱图,在 GO 的结构中通常有两个拉曼谱带,位于 1342 cm^{-1} 处的 D 带代表的是石墨烯结构中的缺陷, 1587 cm^{-1} 处的 G 带是石墨 E_{2g} 模式的体现,它与 sp^2 碳原子的振动相关. D 带和 G 带的强度之比反映了样品的缺陷密度或无序程度^[19,27]. GO 中 ID/IG 的值为 1.03 ,而在 GO/APTMS 中 ID/IG 的值有所升高,变为 1.75 ,在 CA/GO 中 ID/IG 的值进一步升高为 1.92 . ID/IG 值的升高是由于在手性化修饰过程中石墨烯的共轭片层结构被逐步破坏,使得 sp^2 杂化的区域缩小,同时, sp^3 杂化的区域增大,这反过来也说明了手性化修饰成功进行. 另外,CD 与 UV 光谱(图 S3)同样支持这一结果.

为了大致确定杂化材料中胆酸基团的含量,我们对 CA/GO 进行了氮气环境中的 TGA 测试(图 6),曲线 b 代表 GO 的失重情况,主要有两个失重区域,在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 左右损失的重量主要为 GO 吸收的水分,在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 左右损

图5 CA/GO (a), GO/APTMS (b), GO (c)和石墨(d)的拉曼光谱
Figure 5 Raman spectra of CA/GO (a), GO/APTMS (b), GO (c) and graphite (d)

失的重量主要为 GO 结构中的含氧基团. 曲线 c 为炔基化胆酸的失重情况, 主要失重区间在 350~450 °C, 在 100 °C 也有少量失重, 这部分损失量为产物所吸收的水分. 曲线 a 是 CA/GO 的失重情况, 结合曲线 b 和曲线 c 计算得知杂化材料中胆酸基团的含量大约在 10%.

图6 CA/GO (a), GO (b)和 alkynylated CA (c)的热重分析图
Figure 6 TGA curves of CA/GO (a), GO (b) and alkynylated CA (c)

2.3 CA/GO 杂化材料形貌分析

为了观察 GO 与 CA/GO 微观表面的区别, 我们利用高分辨透射电子显微镜进行观察, 如图 7 所示. GO 在 HRTEM 的视野下呈片状结构, 表面有些许褶皱, 这是因为氧化石墨烯结构中存在一些缺陷所致^[20]. 在 CA/GO 的 HRTEM 照片中, 我们不但发现其表面出现褶皱, 还发现一些 20 nm 左右的黑点, 我们分析这些黑点是多层氧化石墨烯堆叠, 多个胆酸分子堆积而成.

2.4 CA/GO 杂化材料的分散性

图 8 为 GO, GO/APTMS 和 CA/GO 在水相分散状态的照片(浓度约为 2 mg/mL). 从图 8 中可以看到三者

图7 GO (A)和 CA/GO (B)的高分辨率透射电镜照片
Figure 7 HRTEM images of GO (A) and CA/GO (B)

皆在水相中良好分散, 但稳定性有所不同. GO/APTMS 表面上引入的是疏水性的硅烷偶联剂, 所以最不稳定. 虽然胆酸是两亲性的, 但炔基化胆酸接到 GO 表面后, 替代了原有的强极性含氧官能团, 改变了 GO 表面的电荷分布, 因此其稳定性稍微逊色于 GO. 此外 GO 的水相分散液为淡黄色, CA/GO 的分散液为黑色, 这表明在反应过程中 GO 结构中部分恢复了石墨烯的共轭电子结构.

图8 GO (A), GO/APTMS (B)和 CA/GO (C)的水相分散液(a 图为超声 3 h 的初始态, b 图为静止放置 24 h 的状态, c 图为静止放置 48 h 的状态)
Figure 8 Water dispersibility of GO (A), GO/APTMS (B) and CA/GO (C). (a) Dispersions were subjected to ultrasonic for 3 h and stored for (b) 24 h and (c) 48 h

我们同样探讨了 CA/GO 在有机溶剂 THF 相中的分散状态, 如图 9 所示, GO 在四氢呋喃(THF)中的分散性及稳定性都很差, 将胆酸接到 GO 表面后, 因胆酸的存在扩大了 GO 层间的距离, 有利于有机溶剂分子插入其中, 此外胆酸分子是双亲性的, 与有机溶剂的相容性也良好, 因此在很大程度上改善了 GO 在 THF 中的分散性及其稳定性.

图9 GO (A), GO/APTMS (B)和CA/GO (C)的四氢呋喃相分散液(a图为超声3 h的初始态, b图为静止放置24 h的状态, c图为静止放置48 h的状态)

Figure 9 THF dispersibility of GO (A), GO/APTMS (B) and CA/GO (C). (a) Dispersions were subjected to ultrasonic for 3 h, and stored for (b) 24 h and (c) 48 h.

3 结论

我们成功地通过点击化学技术将胆酸小分子接在了氧化石墨烯表面, 制备出了手性小分子功能化的氧化石墨烯杂化材料. 所制备的CA/GO杂化材料相比于氧化石墨烯, 其在有机溶剂中的分散性得到显著提高. 本文所开展的研究将为设计制备其他类似的手性氧化石墨烯杂化材料打下基础, 同时我们也希望能对氧化石墨烯衍生物在手性传感器、手性识别、手性催化、对映体选择性结晶等领域的应用研究起到推动作用.

4 实验部分

4.1 胆酸手性化氧化石墨烯杂化材料的制备(CA/GO)

4.1.1 试剂

胆酸(CA, 纯度 98%, Aldrich); 氯代甲酸异丁酯(纯度 98%, Alfa Aesar); *N*-甲基吗啉(纯度 98%, Alfa Aesar); 炔丙胺(纯度 98%, Aldrich); 石墨粉(分析纯, Alfa Aesar); 高锰酸钾、过氧化氢、盐酸、浓硫酸、四氢呋喃、*N,N*-二甲基甲酰胺、无水硫酸镁、碳酸氢钠、正己烷、乙酸乙酯均为分析纯, 北京现代东方精细化学有限公司; 溴化亚铜、五甲基二乙烯三胺(PMDETA)、叠氮化钠、3-氯代正丙基三甲氧基硅烷均为分析纯, Aldrich; 去离子水为实验室自制.

4.1.2 氧化石墨烯的制备(GO)

氧化石墨烯(GO)是基于改进后的 Hummers 法制备的^[21]. 将 1.5 g 石墨粉缓慢加入到装有 60 mL 浓硫酸的单口反应瓶中, 将反应瓶置于冰水浴中并在磁力搅拌作用下混匀. 在 1 h 内将 7.5 g KMnO_4 逐渐加入到体系中, 以避免体系温度急剧升高. 在 30 °C 下反应 2 h 后, 将反应瓶置于冰水浴中并在 0.5 h 内向体系中缓慢加入 100 mL 冰水(在此过程中确保体系温度不超过 40 °C). 稀释后的体系在室温环境下再反应 2 h. 停止反应后, 依次向混合体系中加入 200 mL 去离子水和 25 mL H_2O_2 , 待体系不再产生气泡时, 将所得的淡黄色浑浊液离心, 分别用 10% 的盐酸水溶液和去离子水充分洗涤产物, 直到溶液接近中性, 最后将所得固体置于 60 °C 真空干燥箱中干燥 24 h.

4.1.3 胆酸的炔丙基化(Alkynylated CA)

合成路线如图 10 所示. 参考之前的合成方法^[22], 将 1.72 g 胆酸(4.2 mmol)加入到 60 mL THF 中充分溶解, 随后相继加入 0.54 mL 氯代甲酸异丁酯(4.2 mmol), 0.46 mL *N*-甲基吗啉(4.2 mmol), 在 30 °C 下搅拌 0.5 h. 最后向体系中缓慢滴加 0.29 mL 炔丙胺(4.2 mmol), 保持温度不变, 继续反应 4 h. 终止反应, 过滤掉体系中的白色沉淀并收集滤液, 向滤液中加入一定量的乙酸乙酯后, 用 2 mol/L 盐酸水溶液洗涤 3 次, 每次用量 30 mL, 除掉产物中的副产物和剩余的炔丙胺, 再用饱和碳酸氢钠水溶液洗涤 3 次以中和剩余的盐酸. 之后收集有机层, 加入一定量无水硫酸镁干燥, 过滤旋蒸除掉溶剂, 得到目标粗产物. 将粗产物用少量的 THF 溶解后加入到大量的正己烷中重结晶提纯, 反复 3 次.

4.1.4 3-叠氮基正丙基三甲氧基硅烷的制备(APTMS)

合成方法参考文献[23], 合成路线如图 1 中所示. 具体为: 在 50 mL 干燥单口烧瓶中加入 1.5 mL 的 3-氯代正丙基三甲氧基硅烷(8 mmol), 1.1 g 叠氮化钠(16 mmol)和 10 mL 除水 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF). 将体系混匀后, 置于 100 °C 伴有磁力搅拌的油浴锅中反应 24 h. 反应结束后, 过滤掉体系中的白色沉淀, 收集滤液, 滤液中产物的含量大约在 0.8 mol/L, 所得滤液密封好, 直接用于下一步的反应.

4.1.5 叠氮化氧化石墨烯的制备(GO/APTMS)

实验方案如图 1 所示, 具体方法参照文献[23]所述. 实验操作为: 称取 30 mg 氧化石墨烯加入到 20 mL DMF 中, 超声分散 4 h, 使 GO 在 DMF 中得以充分分散. 将 2.0 mL 上一步所制备的 APTMS 溶液逐滴加入到氧化石墨烯的 DMF 分散液中, 整个加料过程是在磁力搅拌条件下进行的, 最后将整个体系置于室温条件下并加以磁力搅拌反应 36 h. 反应停止后, 加入 30 mL DMF 稀释分散体系. 用孔径为 0.2 μm 的聚四氟乙烯材质的微孔滤膜过滤分散液, 将所得产物用大量 DMF 反复超声洗涤离心(18000 r/min, 20 min), 以除去体系中的杂质和未反应的 APTMS, 产物 70 °C 下真空干燥 24 h.

4.1.6 CA/GO 杂化材料的制备

实验方案如图 1. 详细操作^[24]如下: 准备一个 50 mL 的 Schlenk 反应瓶, 将 0.084 g GO/APTMS, 0.8915 g 炔基化胆酸, 1.44 g 精制 CuBr (10 mmol)和 25 mL 干燥过的 DMF 加入到反应瓶中, 经脱气处理, 使反应体系处在氮气保护下, 最后将 1.73 g *N,N,N,N,N*-五甲基二亚乙基三胺(PMDETA)通过注射到反应瓶中. 加料完成后将反应瓶置于室温条件下并加以磁力搅拌反应 48 h. 反应结束后, 加入 15 mL DMF 稀释反应体系, 分散液经高速离心(18000 r/min, 30 min)处理, 先后用大量 DMF 和去离子水反复超声洗涤所得产物然后再次离心, 最后置于 50 °C 真空干燥箱中干燥 24 h.

图 10 胆酸的炔丙基化反应

Figure 10 Schematic illustration for alkylation of cholic acid

4.2 结构与形貌表征

分别采用美国 NICOLET 公司的 NEXUS 670-FTIR 型傅立叶变换红外光谱仪, 日本 SHIMADZU 公司的 SHIMADZU XRD-6000 X 射线衍射仪(XRD), ESCALAB 250 型 X 光电子能谱仪等对样品的结构进行分析, 日本 HITACHI 公司的 HITACHI H-800 高分辨透射电子显微镜(HRTEM)观察样品形貌。

References

- [1] Chen, D.; Feng, H. B.; Li, J. H. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 6027.
- [2] Konkena, B.; Vasudevan, S. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 867.
- [3] Tang, Q.; Zhou, Z.; Chen, Z. *Nanoscale* **2013**, *5*, 4541.
- [4] Wei, W.; Qu, K.; Ren, J.; Qu, X. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2050.
- [5] Loh, K. P.; Bao, Q.; Ang, P. K.; Yang, J. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 2277.
- [6] Zhang, Q.; Wu, S.; Zhang, L.; Lu, J.; Verproot, F.; Liu, Y.; Xing, Z.; Li, J.; Song, X. M. *Biosens. Bioelectron.* **2011**, *26*, 2632.
- [7] Fang, M.; Wang, K. G.; Lu, H. B.; Yang, Y. L.; Nutt, S. J. *Mater. Chem.* **2009**, *19*, 7098.
- [8] Wang, Q.; Chan, T. R.; Hilgraf, R.; Fokin, V. V.; Sharpless, K. B.; Finn, M. J. *Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3192.
- [9] Mortisen, D.; Peroglio, M.; Alini, M.; Eglin, D. *Biomacromolecules* **2010**, *11*, 1261.
- [10] Yang, X.; Ma, L.; Wang, S.; Li, Y.; Tu, Y.; Zhu, X. *Polymer* **2011**, *52*, 3046.
- [11] (a) Ren, C.; Chen, Y.; Zhang, H.; Deng, J. *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 1368. (b) Li, W.; Liang, J.; Yang, W.; Deng, J. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 9790. (c) Li, W.; Liu, X.; Qian, G.; Deng, J. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 1948.
- [12] (a) Guo, C. X.; Zhang, L. Y.; Miao, J.; Zhang, J.; Li, C. M. *Adv. Energy. Mater.* **2013**, *3*, 167. (b) Nasser, M. A.; Allahresani, A.; Raissi, H. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 26087. (c) Hauser, A. W.; Mardrossian, N.; Panetier, J. A.; Head-Gordon, M.; Bell, A. T.; Schwerdtfeger, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 1. (d) Gu, H.; Zhou, N.-L.; Fan, Y.-T.; Wang, X.-D.; Li, W.-X.; Shen, J. *Chem. J. Chin. Univ.* **2013**, *34*, 479. (e) (顾皓, 周宁琳, 樊云婷, 王晓丹, 李文秀, 沈健, 高等学校化学学报, **2013**, *34*, 479.) (f) Mo, Z.; Gou, H.; He, J.; Yang, P.; Feng, C.; Guo, R. *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *258*, 8623.
- [13] Hofmann, A. F. *News Physiol. Sci.* **1999**, *14*, 24.
- [14] Mukhopadhyay, S.; Maitra, U. *Curr. Sci. India* **2004**, *87*, 1666.
- [15] Zhu, X. X.; Nichifor, M. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 539.
- [16] Davis, A. P. *Molecules* **2007**, *12*, 2106.
- [17] Meyer, J. C.; Geim, A. K.; Katsnelson, M.; Novoselov, K.; Booth, T.; Roth, S. *Nature* **2007**, *446*, 60.
- [18] Oh, J.; Lee, J. H.; Koo, J. C.; Choi, H. R.; Lee, Y.; Kim, T.; Luong, N. D.; Nam, J. D. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 9200.
- [19] Wang, H.; Hu, Y. H. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50*, 6132.
- [20] Stankovich, S.; Piner, R. D.; Chen, X.; Wu, N.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 155.
- [21] Hummers, W. S.; Offeman, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1139.
- [22] Zhang, D.; Song, C.; Deng, J.; Yang, W. *Macromolecules* **2012**, *45*, 7329.
- [23] Meng, D.; Sun, J.; Jiang, S.; Zeng, Y.; Li, Y.; Yan, S.; Geng, J.; Huang, Y. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 21583.
- [24] Pan, Y.; Bao, H.; Sahoo, N. G.; Wu, T.; Li, L. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 2754.
- [25] Lin, Y.-W.; Guo, X.-F. *Acta Chim. Sinica* **2014**, *72*, 277. (林源为, 郭雪峰, 化学学报, **2014**, *72*, 277.)
- [26] Lai, C.-W.; Sun, Y.; Yang, H.; Zhang, X.-Q.; Lin, B.-P. *Acta Chim. Sinica* **2013**, *71*, 1201. (来常伟, 孙莹, 杨洪, 张雪勤, 林保平, 化学学报, **2013**, *71*, 1201.)
- [27] Wu, J.-X.; Xu, H.; Zhang, J. *Acta Chim. Sinica* **2014**, *72*, 301. (吴娟霞, 徐华, 张锦, 化学学报, **2014**, *72*, 301.)

(Qin, X.)