

长链烷基季铵盐插层氧化石墨的结构变化

林舜嘉¹ 孙红娟^{*2} 彭同江² 刘 波¹

(¹西南科技大学理学院, 绵阳 621010)

(²西南科技大学矿物材料及应用研究所, 绵阳 621010)

摘要: 基于改进的 Hummers 法制备氧化石墨(GO), 并以长链烷基季铵盐(C_n TAB)对其进行插层处理; 通过改变 C_n TAB 的链长、浓度, 得到系列 C_n TAB/GO 插层复合物。采用 XRD 和元素分析对产物的最大底面间距及 C_n TAB 插入量进行表征。结果表明, 随着 C_n TAB 链长的增长、 C_n TAB 浓度的增大, C_n TAB/GO 插层复合物的最大底面间距逐渐增大。 C_n TAB 通过离子键作用和疏水键作用插入到 GO 层间, 在 GO 片层上的吸附规律符合修正型(Modified)Langmuir 模型, 即 C_n TAB 以单分子层吸附在 GO 片层上。根据 C_n TAB/GO 插层复合物最大底面间距及 C_n TAB 插入量的变化规律分析, 得出 C_n TAB 在 GO 层间的排布模式有单层平躺模式、类双层平躺模式、单层倾斜模式和单层直立模式。

关键词: 氧化石墨; 烷基季铵盐; 一维结构; 排布模式

中图分类号: O641 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2013)11-2333-06

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.383

Structure Change of Quaternary Alkylammonium-Graphite Oxide Intercalation Composite

LIN Shun-Jia¹ SUN Hong-Juan^{*2} PENG Tong-Jiang² LIU Bo¹

(¹School of Science, Southwest University of Science and Technology, Mianyang, Sichuan 621010, China)

(²Institute of Mineral Materials & Application, Southwest University of Science and Technology,
Mianyang, Sichuan 621010, China)

Abstract: The graphite oxide (GO) samples were prepared from flake graphite via modified Hummers method. A series of quaternary alkylammonium-graphite oxide intercalation composites (C_n TAB/GO) were synthesized by changing the alkyl chain length and surfactant concentration, respectively. The structure and intercalated amount of C_n TAB for intercalation composites were characterized by using XRD and elemental analysis. The results suggest that the interlayer spacing of C_n TAB/GO composites increases with the increase of alkyl chain length or surfactant concentration. It is also found that the experimental data obtained from surfactants in GO spacing have been fitted well into the Modified Langmuir adsorption isotherm equations, indicating that the C_n TAB molecules are adsorbed on the surface of GO within a monomolecular layer. The result of elemental analysis also suggests that surfactant is intercalated into GO spacing via electrovalent and hydrophobic interaction. Finally, the arrangement models of the surfactant in the layer of GO include lateral monolayer, lateral bilayer, paraffin-type monolayer and vertical monolayer.

Key words: graphite oxide; quaternary alkylammonium; one-dimensional structure; arrangement model

收稿日期: 2013-05-14。收修稿日期: 2013-06-27。

国家自然科学基金(No.41272051)、西南科技大学博士基金(No.11ZX7135)和西南科技大学研究生创新基金(13ycjj49)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: sunhongjuan@swust.edu.cn; 会员登记号: S130010615S。

0 引言

石墨烯/聚合物纳米复合材料被认为是石墨烯有望得到广泛应用的方向之一^[1],而如何使石墨片层在聚合物基体中的完全剥离和均匀分散是制备石墨烯/聚合物纳米复合材料的关键。

目前,在石墨烯/聚合物纳米复合材料的制备过程中,多以氧化石墨(GO)作为石墨烯的前驱体^[2-4]。但 GO 表面的亲水性不利于其在有机相中的分散以及与有机物的结合,因而当 GO 用于有机体系时往往需要对其进行有机改性,以使其表面疏水化^[5]。长链有机分子柱撑技术不仅能增大层状结构物质的层间距,还能有效提高其分散性、比表面积及表面活性等^[6-7],是一种有效的活化技术。因此,可以利用长链烷基季铵盐对 GO 进行插层处理,以增大其层间距,并改善 GO 在有机介质中的分散性,为在石墨烯/聚合物纳米复合材料领域中的应用奠定基础。

研究表明,纳米复合材料的功能不仅与增强体和基体物质的固有性质有关,还受到两相物质的界面层组成、形态、结构及界面相互作用状态的影响。有机分子柱撑 GO 的稳定性和分散性,在很大程度上取决于它们的结构和改性分子所处的层间环境^[8-9]。因此,对季铵盐插层 GO 的结构变化规律的研究,有助于揭示有机改性 GO 的机理,并达到对有机 GO 的结构、性能可控的目的。韩志东等^[10]采用十六烷基三甲基溴化铵对 GO 进行有机化处理,有效增加了 GO 的层间距;Matsuo 等^[11]采用季铵盐对 GO 进行有机化处理,系统地研究了不同季铵盐插层 GO 的有序化过程,提出了季铵盐在 GO 层间的排布模式,有单层平躺、双层平躺、单层倾斜、双层倾斜等。但这种模型是基于季铵盐在 GO 层间均以完全拉伸构象存在的假设提出的,是理想化的模型。GO 具有层状结构,但与层状硅酸盐不同,GO 的基面和边缘上接有含氧基团,且这些基团在其基面上不规则分布,这将导致长链烷基胺在 GO 层间的排布方式与一般层状结构存在一定的差异。

本工作对 Hummers 法^[12]进行改进,采用改进的 Hummers 法制备 GO,并以长链烷基季铵盐(C_n TAB)为插层剂对其进行插层处理;通过改变 C_n TAB 的链长、浓度,研究了 C_n TAB/GO 插层复合物一维结构的变化规律,并探讨 C_n TAB 插入 GO 层间后的结构变化及排布模式。

1 实验部分

1.1 原料及试剂

天然细鳞片石墨(G),青岛申墅石墨制品厂,含碳量 90%~99.9%,粒径小于 75 μm ;高锰酸钾(KMnO_4)、浓硫酸(H_2SO_4)、十烷基三甲基溴化铵(C_{10}TAB)、十二烷基三甲基溴化铵(C_{12}TAB)、十四烷基三甲基溴化铵(C_{14}TAB)、十六烷基三甲基溴化铵(C_{16}TAB)、十八烷基三甲基溴化铵(C_{18}TAB)均为化学纯,成都市科龙化工试剂厂;5%的 H_2O_2 溶液,5%的 HCl 溶液,0.05 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液。

1.2 样品制备

(1) 氧化石墨的制备:①将 23 mL 的 98% H_2SO_4 和 1 g 石墨依次加入到烧杯中,冰浴搅拌 30 min,使其充分混合;②称取 4 g KMnO_4 加入到烧杯混合液中,在 35 $^{\circ}\text{C}$ 中温水浴条件下继续搅拌 2 h;③用蒸馏水将反应液稀释,直至反应体系的温度不再升高(反应温度控制在 80 $^{\circ}\text{C}$ 以下),然后加适量 5%的 H_2O_2 直至体系无气体产生,趁热过滤;④用 5%的盐酸溶液洗涤至样品颜色不再变化,最后用蒸馏水充分洗涤至中性,过滤,在 60 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘干 24 h,得到氧化石墨样品,记为 GO-1。

(2) C_n TAB/GO 插层复合物的制备:①称取 GO-1 样品 0.2 g,加入到盛有 50 mL NaOH 溶液(0.05 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)的烧杯中,在磁力搅拌器上搅拌均匀,得到 GO 悬浮液;②分别称取不同链长烷基季铵盐(C_n TAB)置于烧杯中,再分别向烧杯加入 50 mL 蒸馏水,搅拌使其充分溶解,配置浓度为 22 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 C_n TAB 溶液;③将溶解后的 C_n TAB 溶液倒入到装有 GO 悬浮液的烧杯中,置于恒温振荡器中,于 20 $^{\circ}\text{C}$ 恒温振荡 60 min;④过滤并用去离子水洗涤,去除未反应的 C_n TAB 和残存的 NaOH (洗涤时用 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 AgNO_3 溶液检验至滤液不出现沉淀物为止,即无溴离子);将样品置于 60 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘干 24 h,得到 C_n TAB/GO 插层复合物样品,样品分别记为 C_n TAB-GO($n=10,12,14,16,18$)。

(3) C_{16}TAB /GO 插层复合物的制备:①按 C_n TAB/GO 插层复合物的方法制备 C_{16}TAB /GO 插层复合物;②按 C_{16}TAB 的浓度不同,即分别为 2.2, 3.3, 5.5, 11.0, 16.5, 22.0, 33.0, 44.0 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 配置 C_{16}TAB 溶液;③将 C_{16}TAB 溶液与 GO 悬浮液混合并反应 60 min,得到 C_{16}TAB /GO 插层复合物样品,分别记为 $\text{C}_{16}\text{TAB-GO-}t(t=2.2, 3.3, 5.5, 11, 16.5, 22, 33, 44)$ 。

1.3 样品分析

XRD 分析采用荷兰帕纳科公司生产的 X'pert Pro 型 X 射线衍射仪; 实验条件: Cu 靶, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA; 发射狭缝(DS): 0.5° ; 防散射狭缝(SS): 0.04 rad ; 接收狭缝(AAS): 5.5 mm ; 扫描范围: $0.5^\circ \sim 60^\circ$, 连续扫描。氮元素分析采用德国元素分析系统公司 Vario EL CUBE 型元素分析仪, 磺胺酸(2 mg)作参照, 称量精度: 0.001 mg , N 元素测试精度为 0.1% ; 称取一定量的粉末样品在 $850 \sim 1150^\circ \text{C}$ 高温分解, 采用气体动态分离技术(吸附解析原理)检测生成的总氮含量。

2 结果与讨论

2.1 $\text{C}_n\text{TAB}/\text{GO}$ 一维结构的变化

2.1.1 石墨与氧化石墨的结构

图 1 为石墨原样(G)和氧化石墨样品(GO-1)的 XRD 图。可以看出, 石墨样品出现了(002)、(004)特征衍射峰, 对应的层间距为 $d_{002}=0.337 \text{ nm}$ 和 $d_{004}=0.168 \text{ nm}$, 峰形尖锐, 结晶程度高。经氧化处理后获得的 GO-1 样品, 原石墨的特征衍射峰消失, 仅出现了最大底面间距 d 为 0.845 nm 的衍射峰, 衍射峰形较尖锐, 说明 GO 层堆叠有序度较高。

石墨原样经氧化后, 碳原子结构层接入了含氧官能团, 使所获得的 GO 结构层厚度增大^[13-14]。同时, 由于各碳原子层含氧官能团引入的差异性, 导致 GO 碳原子层产生的结构张力不同, 使得结构层褶皱和弯曲的程度不一致^[15-16], 从而引起 GO 的结构有序度较原石墨降低, 表现为 GO-1 样品的最大底面间距衍射峰相对于石墨原样(G)的宽化。

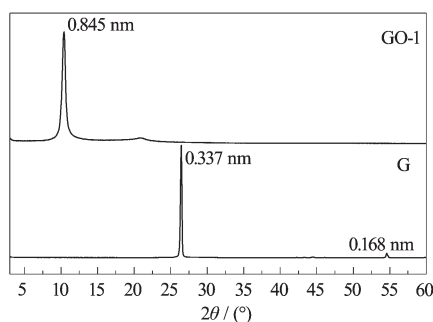


图 1 石墨原样(G)与氧化石墨样品(GO-1)的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of flake graphite and GO-1 samples

2.1.2 $\text{C}_n\text{TAB}/\text{GO}$ 一维结构随烷基链长的变化

图 2 为不同链长 C_nTAB 插层 GO 所制得的插层复合物样品的 XRD 图。可以看出, GO-1 样品经不同

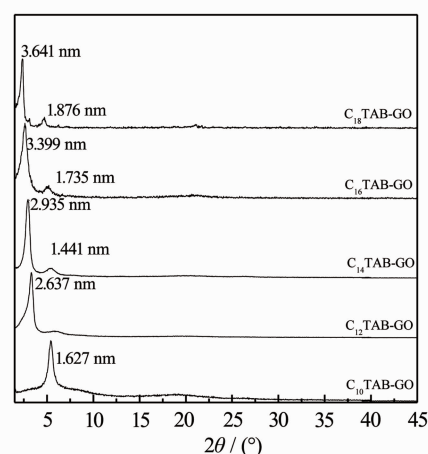


图 2 $\text{C}_n\text{TAB}/\text{GO}$ ($n=10, 12, 14, 16, 18$) 样品的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of $\text{C}_n\text{TAB}/\text{GO}$ samples

链长的 C_nTAB 插层处理后, 随烷基链长的增加, $\text{C}_n\text{TAB}/\text{GO}$ 样品的最大底面间距逐渐增大, 对应烷基链碳原子数分别为 10、12、14、16、18 时, 插层复合物的最大底面间距为 1.627、2.637、2.935、3.399 和 3.641 nm。

当 C_nTAB 碳原子数为 10 和 12 时, 插层复合物样品仅出现了一个衍射峰, 且峰形较尖锐, 表明季铵盐分子在 GO 层间的排布有序性较强, 从而使所形成的插层复合物的层堆叠有序度较高。当烷基链碳原子数为 14、16、18 时, 插层复合物样品都出现了两个衍射峰。分析发现, 样品 $\text{C}_{14}\text{TAB}/\text{GO}$ 、 $\text{C}_{16}\text{TAB}/\text{GO}$ 和 $\text{C}_{18}\text{TAB}/\text{GO}$ 的 2 个衍射峰, 分别为最大底面间距的一级和二级衍射, 表明随烷基链长的增加, 季铵盐分子在 GO 层间的排布有序性逐渐增强, 从而使所形成的插层复合物的层堆叠有序度更高。

2.1.3 $\text{C}_{16}\text{TAB}/\text{GO}$ 一维结构随季铵盐用量的变化

图 3 为不同 C_{16}TAB 浓度时所制备的 $\text{C}_{16}\text{TAB}/\text{GO}$ 插层复合物样品的 XRD 图。可以看出, 经 C_{16}TAB 插层处理后, $\text{C}_{16}\text{TAB}/\text{GO}$ 样品的最大底面间距随 C_{16}TAB 浓度的增大而逐渐增大。当 C_{16}TAB 浓度分别为 2.2 、 3.3 、 5.5 和 $11.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 插层复合物样品的最大底面间距 d 由原 GO-1 样品的 0.845 nm 分别增大至 0.982 、 1.407 、 2.439 和 3.382 nm 。随后, 继续增大 C_{16}TAB 的浓度, 样品的 d 值不再随 C_{16}TAB 浓度的增加而发生明显变化, 保持在 3.4 nm 左右。

当 C_{16}TAB 浓度较低时, 所制备的样品 $\text{C}_{16}\text{TAB}-\text{GO}-2.2$ 、 $\text{C}_{16}\text{TAB}-\text{GO}-3.3$ 、 $\text{C}_{16}\text{TAB}-\text{GO}-5.5$ 和 $\text{C}_{16}\text{TAB}-\text{GO}-11$ 的最大底面间距的衍射峰弥散, 与 GO-1 样

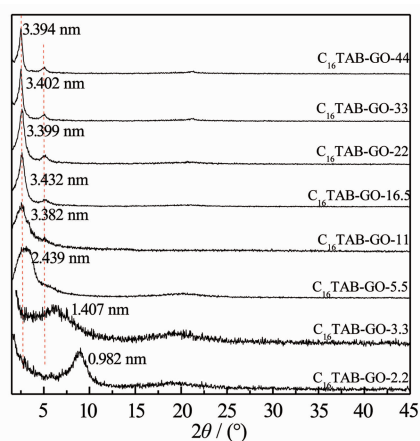


图3 $C_{16}TAB-GO-t$ ($t=2.2, 3.3, 5.5, 11, 16.5, 22, 33, 44$) 样品的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of $C_{16}TAB-GO-t$ samples

品的衍射峰(图 1)相比宽化明显,表明低 $C_{16}TAB$ 浓度条件下, $C_{16}TAB$ 分子在 GO 层间的排布有序性较差,从而使所形成的插层复合物的层堆叠有序度较低。当 $C_{16}TAB$ 浓度较高时,所形成的插层复合物样品的衍射峰逐渐锐化,并且出现二级衍射峰,表明随 $C_{16}TAB$ 浓度的增大, $C_{16}TAB$ 分子在 GO 层间的排布有序性逐渐增强,从而使所形成的插层复合物的层堆叠有序度逐渐增大。

2.2 $C_{16}TAB$ 用量对 $C_{16}TAB/GO$ 插入量的影响

用元素分析仪对 $C_{16}TAB/GO$ 样品的 N 元素含量进行了测定,并计算得到 $C_{16}TAB/GO$ 样品中的 $C_{16}TAB$ 插入量及反应体系的 $C_{16}TAB$ 平衡浓度(即平衡状态时,反应溶液中存在的 $C_{16}TAB$ 浓度)。图 4 为 $C_{16}TAB/GO$ 样品的 $C_{16}TAB$ 插入量与平衡浓度的关系图。对曲线进行 Modified Langmuir 拟合,拟合曲线的相关系数 $R^2>0.972$,表明 $C_{16}TAB$ 插层进入 GO 层间,并吸附在 GO 内表面上,其吸附规律符合 Modified Langmuir 模型^[17-18],即 $C_{16}TAB$ 以单分子层分布在 GO 片层上;这与季铵盐在蒙脱石层间的吸附规律相同。同时发现,随 $C_{16}TAB$ 浓度从 $2.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增大到 $22 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $C_{16}TAB/GO$ 样品中 $C_{16}TAB$ 插入量从 $0.543 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 急剧增大到 $3.85 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。继续增大 $C_{16}TAB$ 的浓度, $C_{16}TAB$ 插入量几乎不再增大,稳定在 $3.87 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右。

分析认为,在低 $C_{16}TAB$ 浓度条件下, $C_{16}TA^+$ 优先通过离子键作用与 GO 表面羟基电离后带负电的氧离子结合^[11]。通过离子键作用进入 GO 层间的 $C_{16}TA^+$ 的量较小,且在 GO 层间排布不够均匀,从而使所形成的插层复合物的层堆叠有序度较低。随着

$C_{16}TAB$ 浓度的增大,反应体系中疏水键作用增强, $C_{16}TAB$ 除了以阳离子形式进入 GO 层间外,还通过疏水键作用以分子形式进一步进入 GO 层间^[19-20],并在 GO 层间有序化集聚,导致 $C_{16}TAB/GO$ 样品的层堆叠有序度增强。当 $C_{16}TAB$ 在 GO 表面形成完整的单分子层吸附时,吸附达到饱和,插层复合物的层间距及 $C_{16}TAB$ 插入量不再发生变化。

2.3 C_nTAB 在 GO 层间的排布模式

2.3.1 $C_{16}TAB$ 分子在 GO 层间的排布模式

图 5A 为 $C_{16}TAB$ 分子的结构示意图^[21]。如图, $C_{16}TAB$ 分子的阳离子端高度约为 0.51 nm ,烷基链部分高度约为 0.46 nm ,烷基链近似圆柱体,整个 $C_{16}TAB$ 分子的链长约为 2.50 nm 。石墨经氧化后,碳原子结构层的边缘和基面上接入了含氧官能团,羟基和环氧官能团在 GO 基面上的不规则分布,导致基面出现凹凸不平,如图 5B 所示。

结合 $C_{16}TAB/GO$ 样品最大底面间距随 $C_{16}TAB$ 用量的变化(图 3)和 $C_{16}TAB$ 插入量与平衡浓度的关系(图 4),认为 $C_{16}TAB$ 在 GO 层间排布模式有如下 4 种情况:(1)当 $C_{16}TAB$ 浓度很小($2.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)时,插层复合物样品的最大底面间距较 GO-1 样品增大了 $0.137 \text{ nm}(<0.51 \text{ nm})$,可以判断, $C_{16}TAB$ 主要以单层平躺模式分布在 GO 基面上含氧官能团的空隙中(如图 5C),这与 Vaia 关于季铵盐在蒙脱石层间域中排布模式的研究结果是一致的^[22];(2)当 $C_{16}TAB$ 浓度增大至 $3.3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,插层复合物样品的最大底面间距较 GO-1 样品增大了 $0.562 \text{ nm}(>0.51 \text{ nm})$,表明 $C_{16}TAB$ 分子在填充了 GO 基面上含氧官能团的空隙后,部分 $C_{16}TAB$ 分子继续堆叠分布在 GO 层间,并与填充在含氧官能团空隙中的 $C_{16}TAB$ 分子形

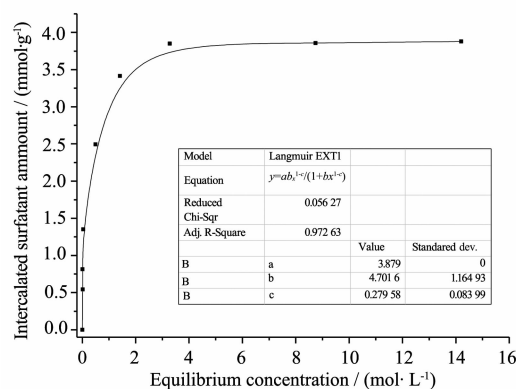


图4 $C_{16}TAB$ 插入量与平衡浓度的关系

Fig.4 Relationship between intercalated amount of $C_{16}TAB$ and equilibrium concentration

成类双层平躺的排布模式^[22-24],如图 5D;(3)当 $C_{16}TAB$ 浓度增大至 $5.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $C_{16}TAB$ -GO-5.5 样品的层间距增大至 2.439 nm ,其增大的值大于 $C_{16}TAB$ 的平躺高度 (0.51 nm) 而小于其直立高度 (2.50 nm), $C_{16}TAB$ 在 GO 层间应为单层倾斜排布模式(如图 5E),计算结果表明倾斜角为 39.6° 。复合物样品的最大底面间距衍射峰出现宽化现象,表明 $C_{16}TAB$ 分子倾斜角度存在差异;(4)继续增大 $C_{16}TAB$ 的浓度, $C_{16}TAB$ /GO 样品的最大底面间距增大并稳定在 3.4 nm ,较 GO-1 样品增大了 2.59 nm ,这较 $C_{16}TAB$ 分子的链长(2.50 nm)大。

结合 Modified Langmuir 模型的拟合结果(图 4),即 $C_{16}TAB$ 分子以单分子层吸附的方式存在于 GO 的层间,即 $C_{16}TAB$ 分子只可能采取单层直立的排布模式(如图 5F)。

2.3.2 不同链长的 C_nTAB 分子在 GO 层间的排布模式

不同 C_nTAB 分子的链长 l 依次为: $C_{10}TAB(1.72 \text{ nm}) < C_{12}TAB(1.98 \text{ nm}) < C_{14}TAB(2.24 \text{ nm}) < C_{16}TAB(2.50 \text{ nm}) < C_{18}TAB(2.76 \text{ nm})$ ^[21,25]。根据 C_nTAB /GO 插层复合物的最大底面间距 d 和烷基链的链长 l ,可以计算并确定相同 C_nTAB 浓度条件下 C_nTAB 在 GO 层间的排布模式(表 1)。计算结果发现,相同 C_nTAB 摩尔浓度条件下, C_nTAB 在 GO 层间的排布模式不同。烷基链碳原子数为 10 时, $C_{10}TAB$ 在 GO 层间的排布模式为类双层平躺;当碳原子数增大至 12 时, $C_{12}TAB$ 在 GO 层间的排布模式转变为单层倾斜模式,倾斜角度约为 58° ;当碳原子数增大至 14 时, $C_{14}TAB$ 倾斜角度逐渐增大至 75° 。继续增大烷基链的链长, $C_{16}TAB$ 和 $C_{18}TAB$ 在 GO 层间的排布模式达到单层直立。

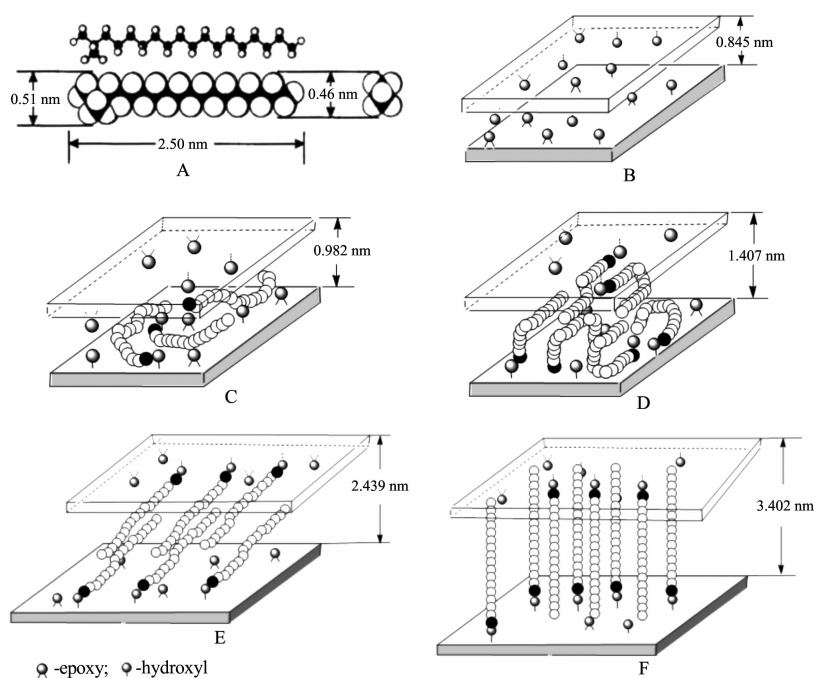


图 5 $C_{16}TAB$ (A)、GO(B)的结构模型和 $C_{16}TAB$ 在 GO 层间的排布模式(C)~(F)

Fig.5 conformation of $C_{16}TAB$ (A),GO(B)and aggregation of $C_{16}TAB$ in GO space (C)~(F)

表 1 C_nTAB 在 GO 层间的排布模式

Table 1 Arrangement models of C_nTAB in the interlayer of GO

Sample	d / nm	$\Delta d / \text{nm}$	l / nm	Arrangement model
$C_{10}TAB/GO$	1.627	0.782	1.72	Lateral bilayer
$C_{12}TAB/GO$	2.637	1.792	1.98	paraffin-type monolayer (58°)
$C_{14}TAB/GO$	2.935	2.090	2.24	paraffin-type monolayer (75°)
$C_{16}TAB/GO$	3.399	2.554	2.50	vertical monolayer
$C_{18}TAB/GO$	3.641	2.796	2.76	vertical monolayer

3 结 论

本工作采用不同链长、不同浓度的 C_n TAB 对 GO 进行插层处理,得到系列 C_n TAB/GO 插层复合物,通过 XRD 和元素分析获得了复合物样品的最大底面间距及 C_n TAB 插入量,揭示出如下规律性成果:

(1) 随季铵盐链长的增长和浓度的增大, C_n TAB/GO 插层复合物的最大底面间距逐渐增大,且层堆叠有序度逐渐增高。

(2) C_{16} TAB 通过离子键和疏水键作用插层进入 GO 层间,并吸附在 GO 内表面上,其吸附规律符合 Modified Langmuir 模型,即 C_{16} TAB 以单分子层分布在 GO 片层间。

(3) C_n TAB 分子在 GO 层间的排布模式与烷基季铵盐的链长、浓度有关。由于 C_n TAB 链长、浓度的不同, C_n TAB 分子在 GO 层间的排布模式有单层平躺、类双层平躺、单层倾斜和单层直立。

参考文献:

- [1] Stankovich S, Dikin D A, Dommett H B. *Nature*, **2006**,**442** (7100):282-286
- [2] Wei T, Luo G L, Fan Z J, et al. *Carbon*, **2009**,**47**:2296-2299
- [3] Ramanathan T, Abdala A A, Stankovich S, et al. *Nat. Nanotechnol.*, **2008**,**3**:327-331
- [4] Liang J J, Xu Y F, Huang Y, et al. *Phys. Chem. C*, **2009**, **113**:9921-9927
- [5] Matsuo Y, Watanabe K, Fukutsuka T, et al. *Carbon*, **2003**, **41**:1545-1550
- [6] WU Ping-Xiao(吴平霄), LI Rong(李荣), DANG Zhi(党志). *J. South China University of Technology(Huanan Ligong Daxue Xuebao)*, **2006**,**34**(5):15-19
- [7] Huang Y, Ma X Y, Liang G Z, et al. *Polymer*, **2008**,**49**: 2085-2094
- [8] Cao Y W, Feng J C, Wu P Y. *Carbon*, **2010**,**48** (5):1683-1685
- [9] Liang Y, Wu D, Feng X, et al. *Adv. Mater.*, **2009**,**21**:1679-1683
- [10] HAN Zhi-Dong(韩志东), WANG Jian-Qi(王建祺). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2003**,**5**(19):459-461
- [11] Matsuo Y, Niwa T, Sugie Y. *Carbon*, **1999**,**37**:897-901
- [12] Hummers Jr W S, Offeman R E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**,**80**(6):1339-1339
- [13] YANG Yong-Hui(杨勇辉), SUN Hong-Juan(孙红娟), PENG Tong-Jiang(彭同江). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(11): 2083-2090
- [14] He H Y, Klinowski J, Forster M, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **1998**,**287**:53-56
- [15] Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, et al. *Carbon*, **2007**, **45**:1558-1565
- [16] Schniepp H C, Li J L, McAllister M J, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**,**110**(17):8535-8537
- [17] LÜ Xian-Jun(吕宪俊), CHEN Ping(陈平). *J. Chinese Ceram. Soc.(Guisuanyan Xuebao)*, **2011**,**39**(10):1553-1558
- [18] CHEN Bao-Liang(陈宝梁), MAO Jie-Fei(毛洁菲), LÜ Shao-Fang(吕少芳). *Chem. J. Chinese Universities(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2009**,**30**(9):1830-1834
- [19] Boyd S A, Mortland M M, Chiou C T. *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, **1988**,**52**(3):652-657
- [20] Daryn S W, Thomas R K, Castro M A, et al. *J. Colloid Interf. Sci.*, **2003**,**267**:265-271
- [21] Ray F, He H P, Theo K, et al. *Appl. Clay Sci.*, **2006**,**31**: 262271
- [22] Vaia R A, Teukolsky R K, Giannelis E P. *Chem. Mater.*, **1994**,**6**:1017-1022
- [23] Beneke K, Lagaly G. *Clays Clay Miner.*, **1981**,**16**:1-21
- [24] Brindley G W, Moll W F. *Am. Miner.*, **1955**,**50**:1355-1370
- [25] Khate D, Chaudhary R. *J. Mater. Sci.*, **2007**,**42**(3):729-746