

氧化程度对氧化石墨结构与阳离子交换容量的影响

冯明珠^{1,3} 彭同江^{*2,3} 孙红娟³ 王培草¹

(¹ 西南科技大学理学院, 绵阳 621010)

(² 西南科技大学分析测试中心, 绵阳 621010)

(³ 西南科技大学矿物材料及应用研究所, 绵阳 621010)

摘要: 通过改进 hummers 法制备了不同氧化程度的氧化石墨。采用 XRD、FTIR 及 XPS 等对不同氧化程度氧化石墨样品的结构特征、含氧官能团种类与含量及阳离子交换容量进行表征。结果表明, 石墨经氧化后结构层上键入羟基(C-OH)、环氧基(C-O-C)和羧基(-COOH)等含氧官能团; 随氧化程度的增加, 石墨结构逐渐全部转化为氧化石墨结构, C-O-C 和 -COOH 的含量逐渐增大, 而 C-OH 的含量先增大后略有减小, 阳离子交换容量也表现为先增大后减小, 对应的最大值分别为 1.70、3.80 和 4.50 mmol·g⁻¹; 氧化石墨碳平面上 C-OH 发生去质子化反应在层间产生 H⁺, 其他阳离子与之交换进入 GO 层间域, C-OH 的含量是影响氧化石墨阳离子交换容量的主要因素, 随 C-OH 含量的增加, 氧化石墨样品的阳离子交换容量增大。

关键词: 氧化石墨; 氧化程度; 阳离子交换容量

中图分类号: O613.71

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2016)03-0427-07

DOI: 10.11862/CJIC.2016.047

Effect of Oxidation Degree on Structure and Cation Exchange Capacity of Graphite Oxide

FENG Ming-Zhu^{1,3} PENG Tong-Jiang^{*2,3} SUN Hong-Juan³ WANG Pei-Cao¹

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

(² Analytical and Testing Center, Southwest University of Science and Technology, Mianyang, Sichuan 621010, China)

(³ Institute of Mineral Materials & Application, Southwest University of Science and Technology, Mianyang, Sichuan 621010, China)

Abstract: The graphite oxide samples with different oxidation degree were prepared by modified Hummers method. The kinds and content of oxygen containing functional groups, structure and cation exchange capacity for the experiment process samples were characterized by XRD, FTIR and XPS. The results show: graphite structure layer oxidized have various oxygen-bearing functional groups such as hydroxyl group (C-OH), carboxy group (-COOH) and epoxy group (C-O-C); with the increase of the degree of oxidation, graphite structures gradually and completely converted to the structure of graphite oxide. The content of C-O-C and -COOH increases gradually, and the content of C-OH first increases then decreases. With the increase of the oxidation degree, the cation exchange capacity of graphite oxide samples also increase firstly and then decrease, corresponding to the maximum value of 1.70, 4.50 and 3.80 mmol·g⁻¹. The C-OH in the carbon basal plane is protonated and H⁺ is generated at the same time. The H⁺ can exchange with other cations in the interlayer of graphite oxide. The content of C-OH is the main factor affecting the cation exchange capacity of graphite oxide, and the cation exchange capacity of graphite oxide samples increase with the increase of the content of C-OH.

Keywords: graphite oxide; oxidation degree; cation exchange capacity

收稿日期: 2015-09-15。收修稿日期: 2015-11-19。

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(No.15yex075)资助项目。

*通信联系人。E-mail: tjpeng@swust.edu.cn; 会员登记号: S130010901S。

0 引言

氧化石墨作为氧化还原法制备还原氧化石墨烯的重要中间产物,很大程度上保留了石墨的层状结构,同时碳原子层上键入多种含氧官能团,具有较强的反应活性^[1-2]。含氧官能团的存在赋予了氧化石墨较强的离子交换性,使金属离子^[3-4]、极性小分子^[5]和一些高聚物^[6]很容易插入到层间域中形成氧化石墨纳米复合材料,具有极大的潜在应用价值,备受研究者关注。

许多学者对氧化石墨的制备方法、含氧官能团类型及阳离子交换容量的变化进行了研究。Chua 等^[7]采用 Hofmann 法、Tour 法、Staudenmaier 法和改进 Hummers 法分别制备了不同的氧化石墨样品,研究了不同氧化石墨样品含氧官能团的特点,结果发现以高锰酸钾为氧化剂较以氯酸盐为氧化剂制备的氧化石墨样品羰基和羧基官能团的含量较高。万臣等^[8]采用改进 Hummers 法,通过改变高锰酸钾用量制备了不同氧化程度的氧化石墨,发现随着氧化程度的升高,C-OH、C-O-C、C=O 和 COOH 官能团含量都逐渐增加。王培草等^[9]探讨了氧化程度对氧化石墨结构和官能团的影响,发现 C-OH 和 C-O-C 官能团的含量随氧化程度的增加表现出一定的阶段性,即随氧化程度的增加 C-OH 先增加而后略有减小,而 C-O-C 官能团先略有增加,而后增加明显。Liu 等^[10]及 Matsuo 等^[11]分别采用 Staudenmaier 法和 Brodie 法制备了不同的氧化石墨样品,并测得其阳离子交换容量分别为 4.40、3.50 mmol·g⁻¹;Szabo 等^[12]以 Brodie 法制备了氧化程度不同的系列氧化石墨样品,随氧化程度的增加,样品的阳离子交换容量由 1.33 mmol·g⁻¹ 增加到 2.33 mmol·g⁻¹,发现氧化程度不同的氧化石墨含氧官能团的含量有一定差异,对氧化石墨阳离子交换容量大小有重要的影响。由上可知,氧化程度对氧化石墨含氧官能团的种类和含量具有较大的影响,但氧化官能团类型对氧化石墨阳离子交换性能的影响研究尚未见报导。

本文采用改进 Hummers 法通过改变氧化剂(KMnO₄)用量制备不同氧化程度的氧化石墨样品,利用 X 射线衍射(XRD)、红外光谱(FTIR)和 X 射线光电子能谱(XPS)等对产物的结构、含氧官能团种类与含量进行分析,同时采用甲醛缩合法对产物的阳离子交换容量进行测定,旨在查明氧化程度对产物的结构、含氧官能团种类与含量及阳离子交换容量

的影响,从而为氧化石墨插层复合和吸附机制的研究提供理论依据。

1 实验部分

1.1 原料及试剂

天然鳞片石墨(山东平度,含碳量 90%~99.9%, 200 目)编号为 G-1。高锰酸钾和浓硫酸(国药试剂); 5% H₂O₂ 溶液和 0.05 mol·L⁻¹ 的 HCl 溶液(成都金山化学试剂);氯化铵(≥99.5%)、氯化钙(≥99.5%)、甲醛(≥99.5%)、氢氧化钠(≥96%)、氨水(NH₃ 含量: 25.0%~28.0%)、均购自成都市科龙化工试剂厂;酚酞(天津市科密欧化学试剂开发中心);所有试剂均为分析纯,实验用水均为去离子水(>10 MΩ·cm)。

1.2 样品的制备

不同氧化程度氧化石墨凝胶的制备:采用文献^[13-14]中改进 Hummers 法制备氧化石墨,在保持石墨用量(1.0 g)和其它条件不变的情况下,通过改变高锰酸钾用量(分别取 1.0、3.0、5.0 g),制得不同氧化程度的氧化石墨凝胶样品。

不同氧化程度氧化石墨稀凝胶的制备:称取一定量不同氧化程度的氧化石墨凝胶样品在 60 ℃ 条件下干燥 12 h,确定氧化石墨凝胶样品在干燥前后的质量比,再称取相当于 0.1 g 干燥氧化石墨质量的氧化石墨凝胶,加入一定量的去离子水配制成浓度为 5 mg·mL⁻¹ 的稀凝胶,记为 GO-*n*(*n*=1、3、5, *n* 为高锰酸钾与石墨用量的质量比)。

1.3 样品表征

X 射线衍射分析(XRD)采用荷兰帕纳科公司生产的 X'pert MPD Pro 型 X 射线衍射仪,测试条件: Cu 靶(Cu Kα, λ=0.154 18 nm),发射狭缝(DS):(1/2)°, 防散射狭缝(SS):0.04 rad,接收狭缝(AAS):5.5 mm;红外光谱分析(FT-IR)采用美国尼高力仪器公司生产的 Nicolet-5700 型红外光谱仪, KBr 压片法制样,扫描范围 400~4 000 cm⁻¹;X 射线光电子能谱分析(XPS)采用英国 Kratos 公司的 XSAM800 型多功能表面分析电子能谱仪, Al 靶 (1 486.6 eV), X 光枪功率 12 kV×15 mA,采用 FAT 方式,数据采用污染碳 C1s(284.8 eV)校正;表面电性分析采用英国马尔文公司的 ζ 电位分析仪。

阳离子交换容量测定选用甲醛缩合法^[15],具体步骤如下:(1)量取 20 mL 5 mg·mL⁻¹ 氧化石墨稀凝胶样品于 100 mL 烧杯中,同时加入 20 mL 50% 乙醇溶液,搅拌 5 min,得到氧化石墨-乙醇-水混合

液;(2) 加入 30 mL $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯化铵-50%乙醇交换液于混合液中,用氨水调节至一定 pH 值,并搅拌反应 30 min,离心 10 min,弃上清液;(3) 用 50%乙醇溶液洗涤步骤(2)中的离心沉淀产物,继续离心弃去上清液;(4) 将步骤(3)所得的离心沉淀物转移至 250 mL 锥形瓶中,加入 25 mL 氯化钙-甲醛混合液,滴加 6 滴酚酞试剂,用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠标准液滴定至粉红色,记录所消耗氢氧化钠溶液的量;(5) 根据公式(1)计算氧化石墨的阳离子交换容量。同时进行 3 组平行实验,取 3 组实验的 CEC 平均值为该样品的阳离子交换容量。

$$\text{CEC} = C \times V / G \quad (1)$$

式中:CEC 为阳离子交换容量 ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$); C 为氢氧化钠标准液浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$); V 为滴定消耗氢氧化钠标准液的体积(mL); G 为氧化石墨的质量(g)。

2 结果与讨论

2.1 氧化程度对氧化石墨结构的影响

图 1 为石墨原样和不同氧化程度氧化石墨样品的 XRD 图谱。石墨原样(G-1)在 $2\theta=26.6^\circ$ 左右出现强而尖锐的(002)特征衍射峰, $d_{002}=0.335 \text{ nm}$;在 $2\theta=54.6^\circ$ 附近出现(004)衍射峰,为(002)特征衍射峰的二级衍射峰, $d_{004}=0.168 \text{ nm}$ 。石墨经氧化后制备的氧化石墨样品(GO- n , $n=1, 3, 5$)在 $2\theta=10^\circ$ 左右出现新的特征衍射峰, $d=0.765 \sim 0.908 \text{ nm}$, 而石墨原

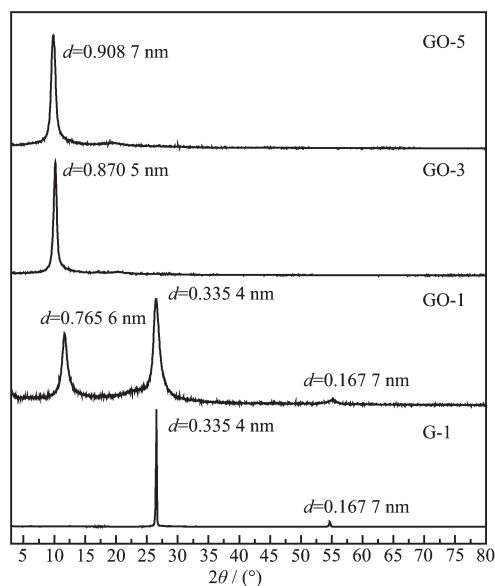


图 1 石墨原样和不同氧化程度氧化石墨的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of samples graphite (G-1) and graphite oxide (GO- n , $n=1, 3, 5$)

样的(002)和(004)特征衍射峰峰强随氧化剂用量的增加而减弱直至消失。这表明氧化石墨样品的结构随氧化剂用量的增加而变化,当氧化剂用量较少时,石墨片层的氧化程度较低,尽管出现了氧化石墨相,但仍有部分石墨结构未被氧化而以石墨相存在;随着氧化剂用量增加,未被氧化的石墨相逐渐减少,最终全部转变为氧化石墨的结构。石墨氧化后,一方面碳原子结构层上接入含氧官能团,导致氧化石墨结构层厚度增加;另一方面,氧化石墨结构层上含氧官能团的存在导致氧化石墨具有较强的亲水性,并在层间域中以氢键方式吸附水分子,进而引起氧化石墨结构层沿 c 轴方向底面间距的增大。

氧化石墨样品最大底面间距衍射峰随氧化剂用量增加而逐渐向低角度偏移,即 d_{001} 增大。表明碳原子结构层中含氧官能团的含量随氧化程度的增加而增多及在层间域中引入的水分子的含量增加。

2.2 氧化程度对氧化石墨含氧官能团种类的影响

图 2 为石墨原样和不同氧化程度氧化石墨的 FT-IR 图谱。可以看出,石墨原样(G-1)仅有吸附水分子的伸缩振动峰(3434 cm^{-1} 左右)和结构层边缘羟基的伸缩振动峰 (1020 cm^{-1} 左右)。经过氧化处理后,氧化石墨样品(GO- n , $n=1, 3, 5$)的 FT-IR 图较石墨原样发生了变化,表明有新的化学键生成。出现的新的吸收峰主要为结构层中羟基(C-OH)弯曲振动(1400 cm^{-1} 左右)和伸缩振动(1046 cm^{-1} 左右)、水

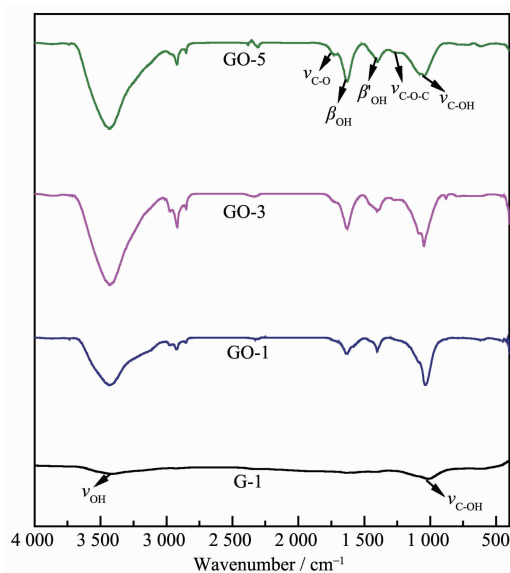


图 2 石墨原样和不同氧化程度氧化石墨的 FT-IR 图

Fig.2 FT-IR patterns of samples graphite (G-1) and graphite oxide (GO- n , $n=1, 3, 5$)

分子的弯曲振动($1\ 629\ \text{cm}^{-1}$ 左右)、环氧基(C-O-C)的伸缩振动($1\ 269\ \text{cm}^{-1}$)及结构层边缘羰基(C=O)的伸缩振动($1\ 731\ \text{cm}^{-1}$ 左右)。

由图 2 可知,不同氧化程度的氧化石墨样品含氧官能团的种类并无差异,但氧化程度的不同导致氧化石墨样品含氧官能团吸收峰的相对强度有明显变化。氧化程度较高的 GO-3 较氧化程度低的 GO-1 样品 C-OH、C-O-C 及 C=O 的吸收峰峰强增大,表明氧化石墨结构层中含氧官能团的含量随氧化程度增加而增加;氧化程度高的 GO-5 较氧化程度较高的 GO-3 样品的 C-OH 吸收峰峰强减弱,表明当氧化程度更高时,C-OH 的含量反而减少。同时,随氧化程度的增加,水分子的伸缩振动峰的强度也有所增强,其强度的变化趋势同 C-OH 吸收峰的变化一致,表明氧化石墨结构层的 C-OH 对层间域水分子的吸附增强。

2.3 氧化程度对氧化石墨含氧官能团含量的影响

为了进一步研究氧化石墨样品碳平面含氧官

能团的种类及含量变化的特点,对不同氧化程度的氧化石墨样品(GO- n , $n=1, 3, 5$)进行了 XPS 分析。图 3(a)为不同氧化程度氧化石墨样品(GO- n , $n=1, 3, 5$)的 XPS 全谱。不同氧化程度氧化石墨样品(GO- n , $n=1, 3, 5$)的 C/O 原子比如表 1 所示。可以看出,随氧化剂(KMnO_4)用量的增加,产物 C/O 原子比由 2.95 减小至 1.85,表明随氧化程度增加,氧化石墨结构中含氧量增加,含氧官能团的含量也随之增加。

图 3(b)为氧化石墨样品(GO- n , $n=1, 3, 5$)的 $\text{C}1\text{s}$ 分峰拟合图谱。可以看出,氧化石墨样品的 $\text{C}1\text{s}$ 谱可拟合为 4 个峰,分别归属于 C=C ($\sim 284.5\ \text{eV}$)、C-OH ($\sim 286.6\ \text{eV}$)、C-O-C ($\sim 287.5\ \text{eV}$)和 O-C=O ($\sim 289.0\ \text{eV}$)^[6]。表 1 为不同氧化程度氧化石墨 $\text{C}1\text{s}$ 谱峰通过 Gaussian 分峰拟合不同官能团的定量结果。可以看出,当氧化剂(KMnO_4)用量由 1 g 增加到 3 g,氧化石墨结构层中 C=C 含量明显减少,而 C-OH 含量明显增加,C-O-C 及 O-C=O 含量略有增加。当氧化剂用量达到 5 g,除 C=C 含量明显减少外,C-O-C 和 O-

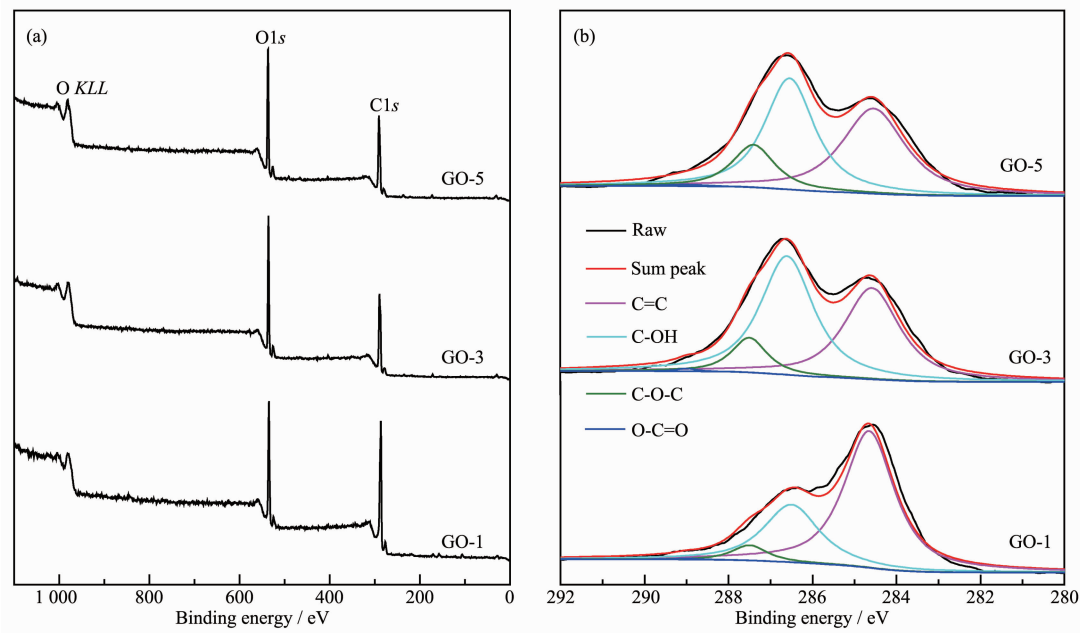


图 3 不同氧化程度氧化石墨样品的 XPS 全谱 (a)和 $\text{C}1\text{s}$ 谱 (b)

Fig.3 Survey XPS (a) and $\text{C}1\text{s}$ XPS (b) spectra of graphite oxide (GO- n , $n=1, 3, 5$)

表 1 不同氧化程度氧化石墨样品不同官能团的百分含量

Table 1 Percentage content of various functional groups of samples (GO- n , $n=1, 3, 5$)

Sample number	Relative percentage content				C/O
	C=C	C-OH	C-O-C	O-C=O	
GO-1	65.02	28.69	4.99	1.29	2.95
GO-3	41.41	47.49	9.72	1.39	1.97
GO-5	39.26	45.18	14.08	1.49	1.85

C=O 含量继续增加,而 C-OH 含量略有减少。表明随着氧化程度的增加,氧化石墨结构层中与石墨结构相关的 C=C 含量逐渐降低,含氧官能团的含量逐渐增多,以 C-OH 和 C-O-C 为主,含有少量 O-C=O,与 FT-IR 分析结果一致。

2.4 氧化程度对氧化石墨阳离子交换容量的影响

图 4 为不同氧化程度氧化石墨样品的阳离子交换量(CEC)随 pH 值的变化曲线图。可以看出,在溶液 pH<5 时,随着 pH 值的减小,不同氧化程度氧化石墨的 CEC 逐渐增大,氧化程度较高的 GO-3 和 GO-5 样品较氧化程度较低的 GO-1 样品阳离子交换容量增大的幅度更为明显;在相同 pH 值的条件下,样品的阳离子交换容量,氧化程度较高的 GO-3 样品高于氧化程度高的 GO-5 样品和氧化程度较低的 GO-1 样品,当 pH=1 时,对应的 CEC 最大值分别为 4.50、3.80 和 1.75 mmol·g⁻¹;当溶液 pH=6~11 时,随 pH 值的增加,GO-1、GO-3 及 GO-5 样品的 CEC 的变化很小,分别在 1.50、3.30 和 4.00 mmol·g⁻¹ 左右变化,并略有增加。

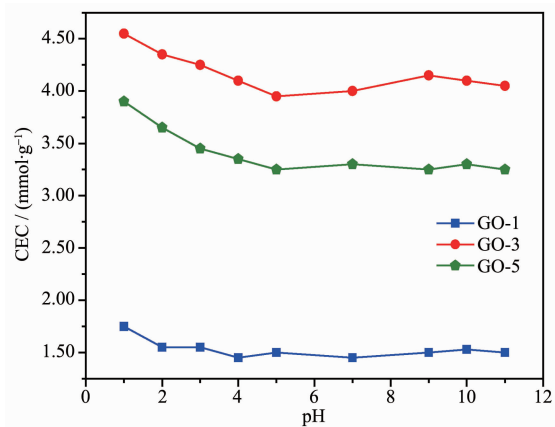
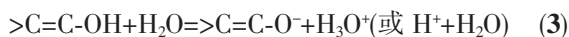
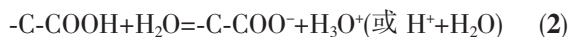


图 4 不同氧化程度氧化石墨样品的 CEC 随 pH 值变化曲线

Fig.4 Curve of change of CEC with pH value for samples GO-*n* with different oxidation degree

2.5 氧化石墨阳离子交换容量机理探讨

上述分析表明,氧化石墨结构层上含有大量的含氧官能团,主要为 C-OH、C-O-C 和 -COOH。氧化石墨处于水介质环境中时,C-OH 和 -COOH 可发生去质子化反应^[9](如式 2 和 3)。



由式 2 和式 3, 氧化石墨在水中发生去质子化反应后,氧化石墨片层表面带负电荷,而进入氧化

石墨层间域中的 H₃O⁺或 H⁺, 使氧化石墨具有阳离子可交换性能。

为了验证式 2 和式 3 质子化反应机理的准确性,对不同氧化程度氧化石墨样品的表面电性进行了测定。不同氧化程度氧化石墨样品在不同 pH 下 ζ 电位测试结果如图 5。

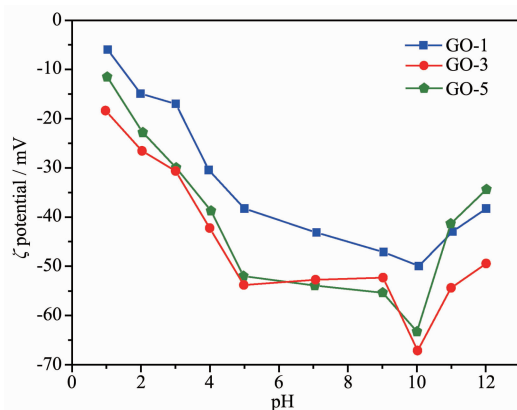


图 5 不同氧化程度氧化石墨样品的 ζ 电位随 pH 值变化曲线

Fig.5 Curve of change of ζ potential with pH value for samples GO-*n* with different oxidation degree

由图 5 可以看出,在整个 pH 值变化范围内,氧化石墨样品的 ζ 电位全部为负值,且随体系 pH 值的增大,氧化石墨样品的 ζ 电位的绝对值明显增大。这是氧化石墨在水体系中产生质子化反应的结果。当体系 pH≤5 时,随着体系酸性的增强,由于溶液中 H⁺离子浓度的增高,抑制了 C-OH 和 -COOH 的质子化反应,从而导致随 pH 值的降低,样品 ζ 电位的绝对值减小;当体系 pH 值在 5~9 之间变化时,随体系 pH 值的增加,氧化石墨样品的 ζ 电位的绝对值逐渐增大,但变化幅度不显著,表明含氧官能团的质子化反应变化很小;当体系 pH 值在 10 左右时,由于体系的碱性增强,除 C-OH 和 -COOH 发生质子化反应外,还会产生 C-OH+OH⁻=C-O⁻+H₂O 及 -COOH+OH⁻=-COO⁻+H₂O 反应,进而导致氧化石墨片层带有更多的负电荷,因而 ζ 电位的绝对值达到最大;当体系 pH 值高于 10 继续增加时,由于调整体系的 pH 值加入了较多的 Na(OH),根据 DLVO 理论^[17],将导致 Na⁺进入吸附层,从而减小了氧化石墨表面的带电量,导致氧化石墨 ζ 电位随 pH 值增大而降低。

鉴于上述研究,建立了氧化石墨阳离子交换机理的模型,其过程如图 4 所示。

当氧化程度较低时,氧化石墨结构层上含氧官

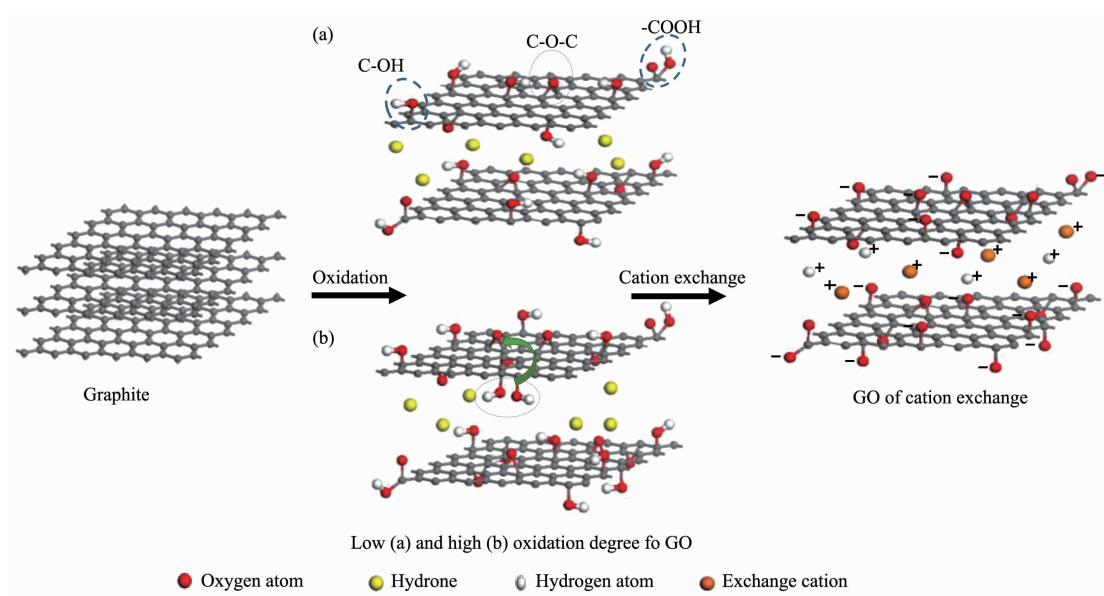


图 6 石墨到氧化石墨及阳离子交换机理模型

Fig.6 Structure scheme for graphite to GO and GO of cation exchange

能团含量较少(如图 4(a)所示),则 C-OH 和 -COOH 去质子化产生的 H^+ 数量较少,因而阳离子交换量较低。而随着 $KMnO_4$ 用量的增加,氧化程度进一步加深,氧化石墨结构层上含氧官能团(C-OH、C-O-C 和 -COOH)的含量逐渐增加(如图 4(b)所示),C-OH 的含量增加迅速,导致氧化程度较高的氧化石墨样品的阳离子交换量较大。当氧化程度继续增加时,氧化石墨碳层平面上部分相邻近的 C-OH 通过脱去 H_2O 的形式,形成 C-O-C,使 C-OH 含量的减少,导致质子化反应时产生的 H^+ 数量减少,进而所测样品的阳离子交换量降低。因此,氧化程度不仅影响氧化石墨的结构,而且影响结构层上含氧官能团的数量和含量,进而影响阳离子交换量的大小。

3 结 论

(1) 石墨经氧化处理后结构层上键入大量的含氧官能团,随氧化程度的升高,层间距逐渐增加,同时不同含氧官能团的含量变化也略有差异。其中,C-O-C 及 -COOH 的含量随氧化程度的增加而增多,而 C-OH 的含量则先迅速增加后减少。

(2) 氧化程度对氧化石墨的阳离子交换容量有较大影响。随氧化程度的增加,氧化石墨的阳离子交换容量先增加后减少。石墨用量与 $KMnO_4$ 用量质量比为 1:3 时制得的氧化石墨的阳离子交换容量最大,为 $4.50 \text{ mmol} \cdot g^{-1}$ 。

(3) 氧化石墨结构层上的 C-OH 和 -COOH 发生

去质子化反应在层间形成 $H_3O^+(H^+)$, 可被其他阳离子交换出来。氧化石墨结构层上 C-OH 的含量是决定其阳离子交换容量大小的重要因素。

参考文献:

- [1] Fan L, Luo C, Sun M, et al. *Bioresour. Technol.*, **2012**,**114**: 703-706
- [2] Szabó T, Hornok V, Schoonheydt R A, et al. *Carbon*, **2010**, **48**(5):1676-1680
- [3] Mauro M, Maggio M, Antonelli A, et al. *Chem. Mater.*, **2015**, **27**(5):1590-1596
- [4] Gotoh K, Kawabata K, Fujii E, et al. *Carbon*, **2009**,**47**(8):2120-2124
- [5] Szabó T, Szabó-plánka T, Jonas D, et al. *Carbon*, **2014**,**72**: 425-428
- [6] Guimont A, Beyou E, Cassagnau P, et al. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2013**,**4**(9):2828-2836
- [7] Chua C K, Sofer Z, Pumera M. *Chem. Eur. J.*, **2012**,**18**(42): 13453-13459
- [8] WAN Chen(万臣), PENG Tong-Jiang(彭同江), SUN Hong-Jun(孙红娟), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**,**28**(5):915-921
- [9] WANG Pei-Cao(王培草), SUN Hong-Jun(孙红娟), PENG Tong-Jiang(彭同江), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**,**31**(2):275-281
- [10] Liu Z, Wang Z M, Yang X, et al. *Langmuir*, **2002**,**18**(12): 4926-4932

- [11]Matsuo Y, Miyabe T, Fukutsuka T, et al. *Carbon*, **2007**,**45**(5):1005-1012
- [12]Szabó T, Tombácz E, Illés E, et al. *Carbon*, **2006**,**44**(3):537-545
- [13]FU Lin(傅玲), LIU Hong-Bo(刘洪波), ZOU Yan-Hong(邹艳红), et al. *Carbon*(炭素), **2006**(4):10-14
- [14]Kovtyukhova N I, Ollivier P J, Martin B R, et al. *Chem. Mater.*, **1999**,**11**(3):771-778
- [15]LI Xue-Mei(李雪梅), LIAO Li-Bing(廖立兵), LI Rui(李瑞), et al. *Rock Mineral Anal.*(岩矿测试), **2008**,**27**(3):204-206
- [16]Zhu C, Guo S, Fang Y, et al. *ACS Nano*, **2010**,**4**(4):2429-2437
- [17]SHEN Zhong(沈钟), ZHAO Zhen-Guo(赵振国), WANG Guo-Ting(王果庭). *Colloid and Surface Chemistry*(胶体与表面化学). Beijing: Chemical Industry Press, **2011**.