

文章编号: 1007-8827(2019)04-0307-08

氧化石墨烯结构的研究进展

黄满华, 唐志红, 杨俊和

(上海理工大学 材料学院, 上海 200093)

摘 要: 掌握氧化石墨烯(Graphene oxide, GO)的结构是理解其性质并付诸应用的基础,然而 GO 的官能团种类及排列方式繁杂。大多数实验得到的官能团等数据相似,但在数据的解读尚未达成统一。目前广泛认可的 GO 模型有 LK 模型、动态结构模型和二组分结构模型等。GO 的结构继承了其前驱体氧化石墨的成果—LK 模型,这一模型被广泛用于解释 GO 的绝缘性和亲水性等。然而 LK 模型近年来也受到许多新的研究挑战。Dimiev 根据酸性起源的研究提出了 GO 的动态结构模型,认为 GO 的结构在液相制备和存放中不断改变。而 Rourke 等则根据纳米碳管的酸化氧化研究,提出 GO 的二组分结构模型,将 GO 分为完整片层和氧化碎片两部分,分别从二者性质出发解释 GO 的性质。

关键词: 氧化石墨烯; 动态结构模型; 二组分结构模型

中图分类号: TQ127.1⁺1

文献标识码: A

收稿日期: 2019-04-05; 修回日期: 2019-07-02

基金项目: 国家自然科学基金(51272157); 上海市自然科学基金(16ZR1423400)。

通讯作者: 杨俊和, 教授。E-mail: jhyang@usst.edu.cn

Research progress on the structure of graphene oxide

HUANG Man-hua, TANG Zhi-hong, YANG Jun-he

(School of Materials Science and Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: The structure of graphene oxide (GO) is fundamental to understanding its properties and to realizing its applications. Experiment observations of the GO structure from different researchers are similar. However, the interpretation of the experimental data is still controversial due to the complicated oxygen functionalities and their arrangement. The Lerf-Klinowski structural model is one of the most popular used to fit experimental data and explain properties such as hydrophilicity and electrical resistivity. However, it has been challenged by new findings, and new structural models have been proposed in recent years. Based on the acidity of GO, Dimiev et al. proposed a dynamic structural model to explain the structure change of GO during its preparation and preservation in water. Rourke et al. proposed a two-component structural model to account for the acidification and oxidation behavior.

Key words: Graphene oxide; Dynamic structure model; Two-component structure model

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (51272157); Shanghai Natural Science Foundation (16ZR1423400).

Corresponding author: YANG Jun-he, Professor. E-mail: jhyang@usst.edu.cn

1 前言

自 2004 年英国的 Geim 和 Novoselov 成功剥离单层的石墨烯以来,其令人意外的存在和优异的性质迅速引发了一场理论和应用研究热潮^[1,2,6,14]。GO 的前驱体为氧化石墨,是石墨颗粒在强氧化剂(如 KClO₃、KMnO₄等)作用下,由内表面到内部的插层和氧化作用下形成的,反应机理尚不十分明确,形成基团的方式、种类和排列方式也多种多样,因此,相比于结构近乎完美而确定的石墨烯,GO 的结构十分复杂。然而,了解 GO 的结构是理解以上的各种物理化学性质并将其付诸应用的基础,因此,结构(模型)一直是 GO 研究的重要课题。近年来,研究者为了理解 GO 的结构和性质提出了许多结构模型,比较著名的

是 Lerf 和 Klinowski 提出的 LK(Lerf-Klinowski model)模型,该模型起初是为氧化石墨的研究而提出的,而作为氧化石墨的机械剥离产物,GO 也沿用了这一模型^[15,16]。在石墨烯和 GO 的研究热潮中,一些新现象的发现和旧现象的重新探讨,使 LK 模型在酸性起源、结构及其稳定性等方面受到挑战,GO 的结构研究依然任重道远。

笔者先简要介绍氧化石墨烯结构的 LK 模型,然后讨论近几年来 GO 原子/分子结构的研究成果和两个新的结构模型,即 Dimiev 等提出的 DSM (Dynamic structure model)模型和 Rourke 等提出的二组分结构模型(Two-component structure model)。

2 LK 模型

GO 一般来源于氧化石墨,众多学者也认同并将氧化石墨结构应用于 GO 中。氧化石墨的结构模型最早于 1939 年由 Hofmann 提出,认为氧原子在石墨晶格中均以环氧基形式存在^[17]。然而,GO 作为一种非化学计量化合物,研究者虽认同 GO 中存在一些含氧官能团,例如环氧基、羧基、羰基和羟基,但没有确定的元素比例和化学式,同时也缺乏有力而确切的表征技术。因此,GO 结构的争论焦点为官能团的分布和排列方式^[18]。后来研究者提出了多个氧化石墨烯的结构模型,其中 Lerf 和 Klinowski 等根据 GO 及其特定衍生物的¹³C 和¹H NMR 数据提出的 LK 模型逐渐得到广泛认同。LK 模型认为,GO 片上存在两种原子结构区域,一种是主要由 sp² 杂化碳原子构成的石墨晶格区,另一种则是碳原子以 sp³ 杂化方式为主的带有大量官能团的氧化区;石墨区呈岛状随机分布于氧化区,羟基和环氧基主要分布于氧化区,而羧基则分布于 GO 片的边缘^[15] (图 1A)。LK 模型可以解释 GO 的亲水性、酸性和绝缘性等。极性含氧基团的引入使 GO 获得了亲水性,而羧基和酚羟基的电离则为 GO 提供了酸性,石墨区的岛状分布,使导电的共轭结构处于隔离状态,因而 GO 呈现出绝缘性。LK 模型将 GO 化学分成了两大类,即主要发生在石墨区的共轭化学,和发生在氧化区的官能团化学。Kim 等认为根据 LK 模型可以把 GO 视为氧化区和石墨区无规二嵌段共聚物^[6]。

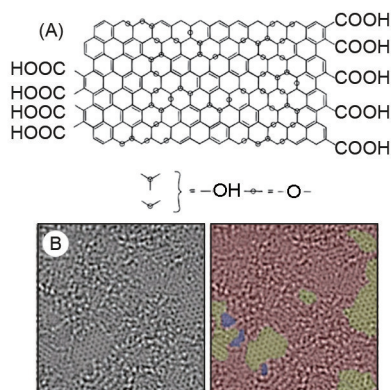


图 1 (A) GO 的 LK 模型^[15]; (B) Erikson 等^[20]在球差矫正 TEM 中观察到的 GO 图像(左),右图用不同的颜色对 GO 的区域加以区分,红色为无序的氧化区,黄色为石墨区,蓝色为孔洞
Fig. 1 (A) The LK structure model of GO^[15]; (B) The aberration corrected TEM image of GO.

On the right, the disordered oxidized regions are indicated in red, while the intact graphitic regions in yellow, and holes in blue^[20].

随着研究的深入,对 GO 结构的理解上升到了新台阶。例如,2010 年 Gomez-Navarro^[19] 和 Erickson^[20] 等在 HRTEM 下观察到并证实了 LK 模型的两种区域岛状分布结构(图 1B)。Mkhoyan 等发现 GO 的平均粗糙度在 0.6 nm 以上,大于 C—O 键的键长(0.3 nm),认为 GO 的这种起伏并非来自于 C—O 键,而是由氧化导致的晶格骨架扭曲造成的^[21]。Sokolov 等在对 GO 进行激光还原中,原位观察到了 GO 的光发射和吸收,证实发光和吸收在单片 GO 内的空间不均匀性^[22]。Wahab 证明了 X 射线反射光谱在 GO 结构研究中的有效性,并发现 Tour's 法制备的 GO 与 Hummer's 法相比,有不同的碳化学键^[23],但没有观察到通常认为 GO 存在的环氧基结构信号。Guo 等利用 STEM-ADF 首次在 rGO 中观察到冠醚结构(如 14-冠-4),即含氧桥的空穴,计算表明 O 原子在这些空穴里的结合能高达 ~9 eV,因此,这样的冠醚结构比传统的冠醚分子稳定得多,配位选择性也更强^[24]。

虽然部分实验证实 GO 的 LK 模型,但研究者也意识到了 LK 模型的一些不足。例如,Tararan 等在 GO 的电子能量损失谱(Electron energy loss Spectroscopy, EELS)研究中发现 GO 的一些氧化区含氧量高达 50 at. %,则这些区域的基团全部是羟基,而非传统上认为的环氧基和羟基的混合^[2],与 LK 模型不符。此外,除了羟基、环氧基和羧基外,C—C 键断裂形成的羰基、醌,以及冠醚、四元环醚、半缩醛等结构也已被认为存在于 GO 中^[16, 24-26]。这是 LK 模型所不包含的,单纯运用 LK 模型不能完整解释 GO 的化学性质。Dimiev 综合近来 GO 的 XPS、¹³CSS-NMR、FTIR 等数据,认为 GO 中即使存在羧基,含量也很低,不是 GO 中的主要官能团,LK 模型也不能解释 GO 较强的酸性。

3 动态结构模型

Dimiev 根据 GO 的 NMR、XPS 等数据判断,位于片层边缘的羧基即使存在含量也很少,这与 LK 模型解释的 GO 较强的酸性的起源相矛盾。Dimiev 等认为 GO 的酸性是理解其结构的关键,进而对 GO 的酸性起源重新进行详细研究,利用电势滴定实验分析 GO 中的酸性位含量,根据¹³CSSNMR 数据推测 GO 中存在的酸性基团。Dimiev 综合以上现象和 GO 的光谱数据,结合其对原始氧化石墨在清洗和存放过程中的结构变化研究^[27],提出了 GO 的动态结构模型(DSM)。DSM 模型认为 GO 的结

构会在氧化石墨的清洗和 GO 的存放过程中不断调整,这个过程中, H_2O 可以以不同的方式与 GO 反应,使得 GO 中一些 C—C 键断裂,并生成新的 C=C 双键、酮和烯醇酸,进而释放出 H_3O^+ ,使得溶液 pH 下降。该模型认为,GO 的酸性主要来源于 GO 中的类烯醇酸结构和残留共价硫酸酯的水解,而非 GO 的羧基^[16,28]。图 2A 为 GO 与 H_2O 反应的一种可能的情形:GO 中的邻二醇(1,2-diol)结构(结构 6)的 C—C 键受到 H_2O 的亲核攻击断裂,生成一个 C=O 和类烯醇酸(结构 7),并释放一个 H_3O^+ 。结构 7 电离可以再释放一个 H_3O^+ 产生结构 8,这些新生的 H_3O^+ 充当了 GO 胶体双电层的反离子,同时生成的烯醇酸酸性也比一般的羧酸强,其共轭碱的电荷可以离域到共轭区得到稳定。另外,大

量 C—C 键断裂会使新制的 GO 溶液(图 2B ab)存放两个月后逐渐碎裂成图 2B(c 和 d)的状态。

Scholz 等也提出过类似的 C—C 键断裂的观点^[26]。进一步考虑 GO 的孔洞和边缘,Dimiev 等将 DSM 模型推广为 Dimiev-Tour(DT)模型,如图 2C,GO 中大量的邻二醇结构为 H_2O 的反应提供了丰富的位点,而且 GO 边缘和空穴也带有大量的烯醇酸结构(如图 2C 中的结构 4、5 和 6)。Dimiev 赞同 LK 模型中环氧基和羟基是 GO 中的主要官能团的观点,但认为正是 LK 模型近几年的推广和应用,使得许多研究者产生了羧基是 GO 中的主要基团的错觉,同时也忽视了其他 GO 结构模型中的一些合理观点^[16, 28]。

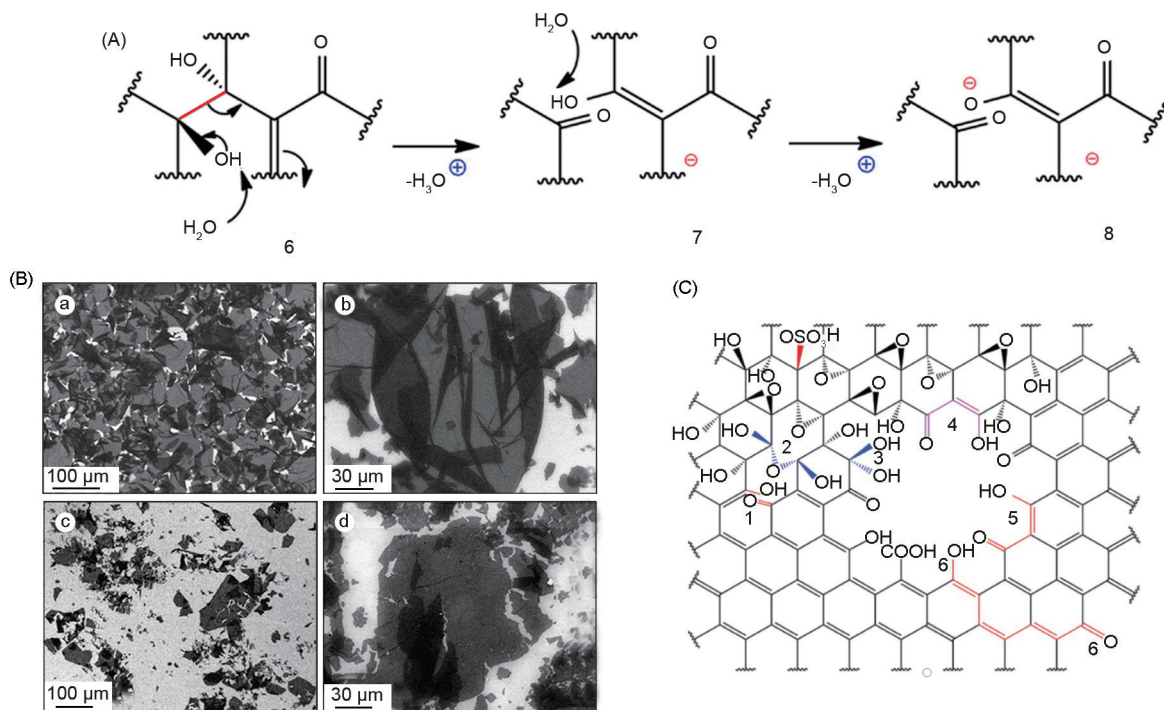


图 2 (A) GO 中类烯醇酸形成的一种可能的途径,两个羟基之间的 C—C 键(结构 6)在水分子攻击下断裂,生成一个羰基和一个烯醇(结构 7),并生成一个 H_3O^+ 和一个负电荷;此羟基与邻近的羰基结合形成类烯醇酸,并进一步水解为结构 8;(B) a, b 为新制 GO 的 SEM 图像,结构完好,但 GO 在水中存放两个月后(c, d)可见明显碎裂^[16];(C) 考虑孔洞缺陷的 DSM 模型示意图,即 Dimiev-Tour(DT)模型,1 为 C—C 键断裂形成酮和烯醇,2、3 为偕二醇,4、5 和 6 为类烯醇酸,其中 5 和 6 的共轭能力比 4 强,酸性也更大^[28]

Fig. 2 (A) A possible way for the vinylogous carboxylic acid formation.

The C—C bond between two hydroxyl (structure 6) was cleaved under the attack of H_2O , resulted into a ketone and an enol (7), leave a H_3O^+ . The newly formed enol associated with the carbonyl to form the vinylogous carboxylic acid, which could be hydrolyzed into 8. (B) The as prepared GO sheets (a, b) were relatively intact while degraded after preserved in water for 2 months(c, d)^[16]. (C) The Dimiev-Tour GO model. 1 represented the ketone and enol formed by the cleavage of C—C bond. 2 and 3 are the gem-diols. 4, 5 and 6 are all vinylogous carboxylic acid, however, the conjugation of 5 and 6 are stronger than 4, therefore, stronger acidity they are^[28].

4 二组分结构模型

碳纤维、纳米碳管(CNT)等的氧化酸化研究已有多,酸化氧化除了将含氧官能团接于这些炭材料外,还产生大量的氧化残片(Oxidation debris, OD),对炭材料的性质产生重大影响^[29,30]。Rourke等推测在GO制备过程中也可能产生OD,进而首次证实这一想法。在碱性溶液中对aGO(As-prepared GO)加热回流处理,分离得到了OD,且测得OD质量约占aGO的1/3。Rourke等据此提出GO的二组分结构模型(Two-component structure model,如图3A),认为aGO由两种组分构成,一种组分是氧化程度不高而结构较为完整的GO片层,称之为bwGO(Base washed GO),另一种则是高度氧化的碎片OD。OD的性质类似于腐殖酸或富里酸,在中性和酸性环境中强烈吸附于bwGO表面,但在碱性环境下可与bwGO分离^[31]。

2008年,Fan等就发现GO经强碱溶液处理后C/O比会上升,认为碱可以还原GO,并且可以作为绿色的rGO制备方法^[32]。Dimiev等认为这是GO的歧化而非还原反应^[16]。2013年,Rourke等^[33]基于aGO中OD的分离研究,认为GO在碱性环境中发生的不是还原反应,而是一种清洁过程,即碱洗使得C/O比较高的OD从aGO表面脱离。自OD的发现以及二组分结构模型的提出以来,短短几年,这一模型便得到研究人员的广泛认同和推广。OD在GO、CNT等纳米炭材料的性质中扮演着重要角色,例如OD在aGO中充当了表面活性剂的作用帮助bwGO分散,除去OD得到的bwGO在水中分散性较差;bwGO具有导电性,电导率比aGO大5个数量级,说明OD是aGO不导电的重要因素;OD还具有明显荧光性^[34]和电化学活性^[35],GO的这些性质也被认为是OD赋予的。OD还会影响GO的热失重、光谱、颜色^[31,36],甚至作为复合材料增强相^[37]。基于这一模型,Guo等发现OD的酸性基团(羧基)总量比bwGO多一个数量级以上(即使其测得OD只占aGO的1 wt%),认为OD才是aGO酸性的主要贡献者^[36],这与Dimiev等对GO酸性起源的看法不同。二组分模型不再只关注GO的原子/分子结构,而把目光投向GO片层和大分子的层面^[38]。

二组分结构模型尽管得到了认同,但也有质疑的声音。Dimiev和Palson分别从四个方面对Rourke等提出的二组分结构模型提出质疑(具体见

表1):第一,实验中从未真正观察到OD;第二,GO在碱洗后结构也发生了变化;第三,水和有机溶剂分离不出氧化程度高的有机物OD;第四,OD如果存在则只可能是GO制备过程中的化学剪切造成的,然而大量大尺寸GO的存在与强烈剪切的假设相矛盾。因此,Dimiev认为所谓的OD是碱洗时GO上的高度氧化区域碎裂而成的,而不是aGO本身所含的一种组分^[39]。

Rourke等对Dimiev等提出的质疑进行了反驳(见表1)^[40],认为OD尺寸很小($<1\text{ nm}$ ^[32]),确实难以观察,但早已有实验观察到OD作为无定形碳吸附于GO表面的迹象;GO在碱洗分离OD中官能团结构发生改变,但基本骨架未受影响;OD只能在碱性环境下溶于水,未发现能溶于有机溶剂;OD确实来源于GO制备过程中化学氧化对石墨烯片层的剪切^[41]。

然而,并非所有的研究者都从aGO中(分离)检测出了OD,即使检出,OD的含量也常常不一致^[29,36]。OD的结构类似于富里酸,但富里酸的结构也没有得到确认(富里酸、腐殖酸也都是非化学计量的)。Whitby和Dimiev则认为GO的化学性质类似于腐殖酸^[16,30],GO官能团的种类也与腐殖酸相似。GO等炭材料的深度切割可以用于制备(氧化)石墨烯量子点(Graphene quantum dot, GQD)^[42,43],而如果OD存在,而且是在GO制备时的强烈化学氧化切割下生成的,那么OD与GQD有什么样的联系,GQD再切割是否就会成为OD,这也是很有趣的问题。能否将OD看做是极小的GO片,进而二组分结构模型可否看做GO极端多分散的情形?OD是否已在显微观察得到辨认(即证实存在),这是Dimiev等对这一模型质疑的关键。最近Chen等利用HRTEM直接观察到aGO片上的“OD”,发现其在aGO上呈几纳米大小的黑色点状(图3B左下),且高度晶化(图3B中下)。aGO经碱洗后黑点消失,证明其中的OD已被去除,成为bwGO(图3B右下),利用探针分子实验推测OD主要依靠 π - π 作用粘附于GO的 sp^2 区^[38]。根据二组分结构模型,aGO由氧化程度低的片层bwGO和OD组成,Naumov等^[44]利用预制的低氧化GO(Oxo-G_1)与OD人为结合以验证这一模型,发现aGO的荧光特性与(Oxo-G_1 +OD)组合明显不同,因此,aGO的荧光特性是缘于其本身而非OD的贡献。GO的原子结构在室温下常常被OD等无定形吸附物掩盖而难以分辨,但加热去除后可以用球差矫正

透射电镜(AC-TEM)观察,Dave 等在 700 ℃下观察到了较为清晰的 GO 原子结构图像,但图像却在冷却至室温后重新变得模糊,认为这是 GO 吸附污染物造成的;GO 的结构会与环境发生相互作用而改变,类似于动态结构模型(DSM)的描述^[45]。一般

认为 OD 是无定形的^[18,31],而 Chen 等观察到的 OD 却是高度晶化的(图 3B 中下)^[38]。Tararan 等在 GO 的 TEM 观察中运用低电压、低剂量和液氮冷却的方法避免样品结构受到破坏,其观察结果也不支持 OD 的存在^[18]。

表 1 Dimiev 和 Rourke 等对二组分结构模型的争论^[39,40]

Debate	Dimiev and Palson	Rourke and Neilson
Obversion of OD	① The d-spacing between aGO and bwGO changed little, indicating OD was not existed;	① The increasing of d-spacing of GO was due to the existing of oxygen functional groups, OD can be accommodated between the interlayers, thus the difference of d-spacing cannot demonstrate the existence of OD.
	② OD has not been observed by HRTEM and other microscopic technique;	② OD can be observed by TEM, but the high temperature treatment and electron beam of TEM can destroy OD.
	③ If OD was existed, although AFM cannot observe the single OD, the aggregation of OD should be observed.	And TEM observation also indicated that OD was adsorbed on the graphene oxide as amorphous carbon.
The change of aGO after alkali treatment aGO=bwGO+OD?	① A series of chemical changes were happened of aGO after the alkali treatment, the structure of bwGO and OD was different with that of aGO.	① The functional groups of GO were changed during the alkali treatment, but the two dimensional structure of GO was maintained.
		① It was proved from the CNT oxidation results that the structure of OD was similar as humic acid, which can be dissolved in alkali, but cannot be dissolved by water and organic solvent;
Separation of OD	①Rourke considered OD as organic small molecular, water or organic solvent should dissolve OD, but OD was not separated by water or organic solvent;	② bwGO and OD can be separated in the condition of weak alkali and room temperature;
	②Alkali and high temperature treatment were needed to separate OD, disproportionation reaction of GO was happened of GO in alkali.	③ Fragmentation of GO was happened in strong alkali, but which was not be observed in fact, ultrasonic treatment of bwGO influenced the size of GO greatly.
Origin of OD	①OD can only come from graphite particles, but during the oxidation process of graphite, a part of graphene oxide with the same size of graphite was formed, another part of graphite was extremely oxidized and splited.	①OD was originated from the oxidation and shearing of graphite.

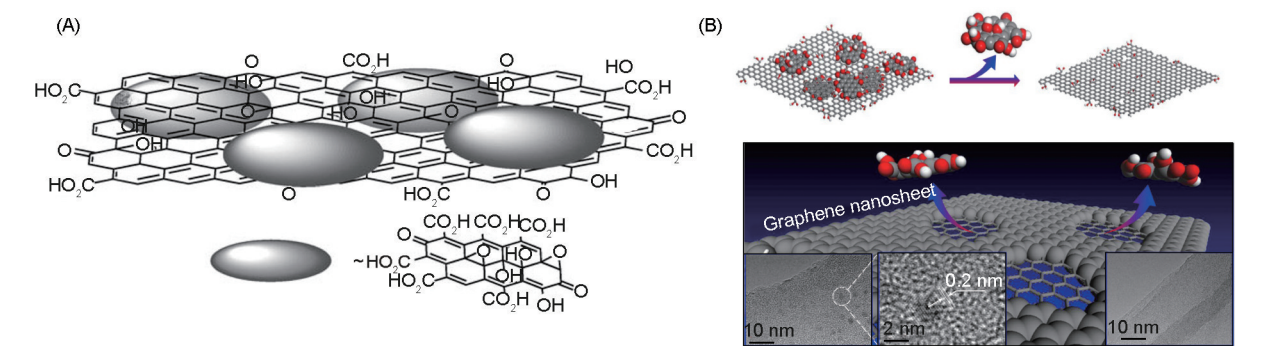


图 3 (A) Rourke 等最早发表的 GO 二组分结构模型示意图,OD(黑)贴附在较为完整的 GO 片上^[31]; (B) 2016 年 Chen 等观察到的 aGO 结构和推测的二组分结构模型示意图,OD 在 aGO 上呈黑点状(左下),且高度晶化(中下),经碱洗后可除去,留下表面洁净的 bwGO 片(右下)^[38]

Fig. 3 (A) The early schematic representation of GO two-component structrue model proposed by Rourke et al; OD (black dots) are surface-bound on the GO sheet^[31]. (B) The representation of aGO base washing and HRTEM image of aGO (bottom left), with black spots(OD) on the surface that size up to several nanometer and are highly ordered(bottom middle). Bottom right is the clean bwGO after OD removal by base washing^[38].

5 总结和展望

GO 的 LK 模型成功地解释了 GO 的绝缘性、酸性和在溶液中带负电等性质,然而却没能解释 GO 的酸性位含量高、光谱中羧基含量少等现象。Dimiev 等基于 GO 酸性起源和结构演变的研究,提出 GO 的动态结构模型,这一模型将 GO 的酸性归因于其丰富的类烯醇酸结构,并认为 GO 的结构会在水中不断改变。Rourke 等借鉴了 CNT 等炭材料的氧化酸化研究,认为 GO 在氧化制备中也会产生氧化碎片,据此提出 GO 的二组分结构模型,将 GO 分成了完整片层 bwGO 和碎片 OD 两个组分,从两个组分以及二者的相互作用出发解释 GO 的性质。

LK 模型在 GO 的研究中仍然占主导地位,DSM 模型或二组分结构模型的提出,为我们理解 GO 的电学、化学和电化学等性质提供了新的观点和工具。例如,根据 LK 模型,普遍认为 GO 的悬浮稳定性主要来自于其边缘羧基电离,然而根据 Dimiev 等的观点,GO 中即使带有羧基含量也很少^[16],类烯醇酸结构才是 GO 酸性(和静电排斥)的主要贡献者,那么理解类烯醇酸结构在 GO 溶液中的电离行为就变得很重要。GO 在溶液中的分散和聚沉,是在液相体系研究其褶皱、液晶和组装行为的基础。根据二组分结构模型,OD 在溶液中充当了 bwGO 分散的表面活性剂助其分散^[31],除去 OD 后 bwGO 的分散性将显著下降。如果 GO 在水中难以分散,GO 的褶皱、液晶等液相行为也无从谈起。OD 存在下(与 bwGO 贴附或分离)的 GO 褶皱、液晶和组装行为,OD 在其中扮演的角色也尚未得到研究。在计算机模拟方面,现在尚未见有以 DSM 模型或二组分结构模型为出发点的研究报道。

近几年来,研究者也逐渐注意到了 GO 的结构不稳定性,这些不稳定性在某种程度也是其结构动态变化的表现^[46, 49],与 Dimiev 等提出的 DSM 模型^[16, 28]有相似之处。事实上,Rourke 等^[31]在提出二组分结构模型时,也承认无法让 OD 与 bwGO 重新结合为 aGO,据此也推测 aGO 的结构是不稳定的。GO 结构以及其稳定性,可能与其化学反应、改性、电化学过程的机理相关,也影响着研究者对这些过程的理解;从生产和工业化的角度来看,GO 结构不稳定性也直接影响着产品的储存和长期使用。结构不稳定还给 GO 的结构研究带来了麻烦。然而,也正是 GO 不稳定性的研究增进了笔者对其结构的理解。

GO 结构的研究和理解不一定限制原子尺度上。例如,只有综合考虑 GO 边缘、氧化区和石墨区时,GO 片才会显示出双亲性;GO 在自由悬浮状态下构象争论在石墨烯成功制备前就已存在^[46, 47],GO 构象的理解也是建立在整片 GO 的尺度上。在其他场合和尺度上,如 GO 胶体、液晶,也展现出原子层面不存在的行为。GO 在液相场合中已经越来越被视为一种二维聚电解质^[14],传统一维/线型聚电解质、蛋白质等大分子的构象、组装等性质及其研究方法也值得人们在 GO 研究中借鉴,并与之形成对比,新观点的提出也将启发和激励更多兴趣驱动的新发现和应用。GO 是由一种组分还是两种组分组成的物质,相关争议仍将继续,而 GO 结构的进一步研究和 GO 的应用也将继续考验现有 GO 结构模型的正确性。GO 结构的研究,将深刻地影响人们对 GO 酸性、导电性和不稳定性等基本性质起源的理解,进而影响对 GO 实验结果的解读。

参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science, 2004, 306 (5696): 666-669.
- [2] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene[J]. Nature Mater, 2007, 6: 183-191.
- [3] Brodie B. Note sur un nouveau procédé pour la purification et la désaggrégation du graphite[J]. Ann Chim Phys, 1855, 45: 351-353.
- [4] Ferrari A C, Bonaccorso F, Fal'ko V, et al. Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems[J]. Nanoscale, 2015, 7(11): 4598-4610.
- [5] Singh R K, Kumar R, Singh D P. Graphene oxide: strategies for synthesis, reduction and frontier applications[J]. RSC Adv, 2016, 6(69): 64993-65011.
- [6] Kim J, Cote L J, Huang J. Two dimensional soft material: New faces of graphene oxide[J]. Accounts of Chemical Research, 2012, 45(8): 1356-1364.
- [7] Ma X, Zachariah M R, Zangmeister C D. Reduction of suspended graphene oxide single sheet nanopaper: The effect of crumpling[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(6): 3185-3191.
- [8] Guo W, Jiang L. Two-dimensional ion channel based soft-matter piezoelectricity[J]. Science China Materials, 2014, 57(1): 2-6.
- [9] Hong S H, Shen T Z, Song J K. Controlling wrinkles and assembly patterns in dried graphene oxide films using lyotropic graphene oxide liquid crystals[J]. Liquid Crystals, 2016: 1-9.
- [10] Zhao F, Zhao Y, Chen N, et al. Stimuli-deformable graphene materials: from nanosheet to macroscopic assembly[J]. Materials Today, 2016, 19(3): 146-156.

- [11] Narayan R, Kim J E, Kim J Y, et al. Graphene oxide liquid crystals: Discovery, evolution and applications[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(16): 3045-3068.
- [12] Shen T Z, Hong S H, Lee B, et al. Bottom-up and top-down manipulations for multi-order photonic crystallinity in a graphene-oxide colloid[J]. *Npg Asia Materials*, 2016, 8(8): 296.
- [13] Li Z, Liu Z, Sun H, et al. Superstructured assembly of nanocarbons: Fullerenes, nanotubes, and graphene[J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(15): 7046-7117.
- [14] Wang M, Niu Y, Zhou J, et al. The dispersion and aggregation of graphene oxide in aqueous media[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(30): 14587-14592.
- [15] Lerf A, He H, Forster M, et al. Structure of graphite oxide revisited[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102(23): 4477-4482.
- [16] Dimiev A M, Alemany L B, Tour J M. Graphene oxide. Origin of acidity, its instability in water, and a new dynamic structural model[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(1): 576-588.
- [17] Hofmann U, Holst R. Über die Säurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd[J]. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 1939, 72(4): 754-771.
- [18] Tararan A, Zobelli A, Benito A M, et al. Revisiting graphene oxide chemistry via spatially-resolved electron energy loss spectroscopy[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(11): 3741-3748.
- [19] Gomez-Navarro C, Meyer J C, Sundaram R S, et al. Atomic structure of reduced graphene oxide[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(4): 1144-1148.
- [20] Erickson K, Erni R, Lee Z, et al. Determination of the local chemical structure of graphene oxide and reduced graphene oxide[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(40): 4467-4472.
- [21] Mkhoyan K A. Atomic and electronic structure of graphene oxide[J]. *Nano Lett*, 2009, 9: 1058-1063.
- [22] Sokolov D A, Morozov Y V, McDonald M P, et al. Direct observation of single layer graphene oxide reduction through spatially resolved, single sheet absorption/emission microscopy[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(6): 3172-3179.
- [23] Wahab H, Xu G, Jansing C, et al. Signatures of different carbon bonds in graphene oxide from soft x-ray reflectometry[J]. *X-Ray Spectrometry*, 2015, 44(6): 468-4673.
- [24] Guo J, Lee J, Contescu C I, et al. Crown ethers in graphene[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 5389.
- [25] Choudhary S, Mungse H P, Khatri O P. Hydrothermal deoxygenation of graphene oxide: Chemical and structural evolution[J]. *Chemistry, an Asian journal*, 2013, 8(9): 2070-2078.
- [26] Szabó T, Berkesi O, Forgó P, et al. Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides[J]. *Chem Mat*, 2006, 18(11): 2740 - 2749.
- [27] Dimiev A, Kosynkin D V, Alemany L B, et al. Pristine graphite oxide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(5): 2815-2822.
- [28] Dimiev A M. Mechanism of Formation and Chemical Structure of Graphene oxide[M]. *Graphene Oxide: Fundamentals and Applications*, 2016: 36-84.
- [29] Whitby R L. Chemical control of graphene architecture: tailoring shape and properties[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(10): 9733-9754.
- [30] Wang Z, Shirley M D, Meikle S T, et al. The surface acidity of acid oxidised multi-walled carbon nanotubes and the influence of in-situ generated fulvic acids on their stability in aqueous dispersions[J]. *Carbon*, 2009, 47(1): 73-79.
- [31] Rourke J P, Pandey P A, Moore J J, et al. The real graphene oxide revealed: Stripping the oxidative debris from the graphene-like sheets[J]. *Angewandte Chemie*, 2011, 50(14): 3173-3177.
- [32] Fan X, Peng W, Li Y, et al. Deoxygenation of exfoliated graphite oxide under alkaline conditions: A green route to graphene preparation[J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(23): 4490-4493.
- [33] Thomas H R, Day S P, Woodruff W E, et al. Deoxygenation of graphene oxide: Reduction or cleaning? [J]. *Chemistry of Materials*, 2013, 25(18): 3580-3588.
- [34] Thomas HR, Vallés C, Young RJ, et al. Identifying the fluorescence of graphene oxide[J]. *J Mater Chem C*, 2013, 1(2): 338-342.
- [35] Karabanova L V, Whitby R L D, Korobeinyk A, et al. Microstructure changes of polyurethane by inclusion of chemically modified carbon nanotubes at low filler contents[J]. *Composites Science and Technology*, 2012, 72(8): 865-872.
- [36] Guo Z, Wang S, Wang G, et al. Effect of oxidation debris on spectroscopic and macroscopic properties of graphene oxide[J]. *Carbon*, 2014, 76: 203-211.
- [37] Bonanni A, Ambrosi A, Chua CK, et al. Oxidation debris in graphene oxide is responsible for its inherent electroactivity[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(5): 4197-4204.
- [38] Chen X, Chen B. Direct observation, molecular structure, and location of oxidation debris on graphene oxide nanosheets[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(16): 8568-8577.
- [39] Dimiev A M, Polson T A. Contesting the two-component structural model of graphene oxide and reexamining the chemistry of graphene oxide in basic media[J]. *Carbon*, 2015, 93: 544-554.
- [40] Rourke J P, Wilson N R. A defence of the two-component model of graphene oxide[J]. *Carbon*, 2016, 96: 339-3341.
- [41] Rodriguez Pastor I, Ramos Fernandez G, Varela Rizo H, et al. Towards the understanding of the graphene oxide structure: How to control the formation of humic- and fulvic-like oxidized debris[J]. *Carbon*, 2015, 84: 299-309.
- [42] Sun Y, Wang S, Li C, et al. Large scale preparation of graphene quantum dots from graphite with tunable fluorescence properties[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP*, 2013, 15(24): 9907-9913.

- [43] Fan T, Zeng W, Tang W, et al. Controllable size-selective method to prepare graphene quantum dots from graphene oxide [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2015, 10: 55.
- [44] Naumov A, Grote F, Overgaard M, et al. Graphene oxide: A one- versus two-component material[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(36): 11445-11448.
- [45] Dave SH, Gong C, Robertson AW, et al. Chemistry and structure of graphene oxide via direct imaging [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(8): 7515-7522.
- [46] Spector MS, Naranjo E, Chiruvolu S, et al. Conformations of a tethered membrane crumpling in graphitic oxide [J]. *Phys Rev Lett.*, 1994, 73(21): 2867-2870.
- [47] Wen X, Garland CW, Hwa T, et al. Crumpled and collapsed conformation in graphite oxide membranes [J]. *Nature*, 1992, 355(6359): 426-428.

《新型炭材料》征稿简则

《新型炭材料》是经科学技术部和新闻出版署批准,向国内外公开发行的国家级学术刊物(双月刊)。由中国科学院主管,中国科学院山西煤炭化学研究所主办,科学出版社出版。本刊主要刊登国内外炭材料学科分支在基础科学,技术科学和与炭材料有关的边缘学科领域研究的最新成果和进展。

来稿要求:

1. 本刊接受研究论文、研究简报、综合评述等。研究论文一般中文文章(包括图、表、参考文献等)<8000字,英文文章(包括图、表、参考文献等)<6000个单词。研究简报一般中文文章<5000字,英文文章<3500个单词。综合评述字数不限。
2. 本刊热忱欢迎国内外学者投稿,中英文稿均可。鼓励英文来稿,同等水平下英文文章优先发表。
3. 稿件的标题,作者姓名(所在单位、城市、邮编)、图文摘要、摘要、关键词、图表题、图表注、第一作者简历(姓名、学位、职称等)一律用中英文表示。论文中的外文字母与符号须分清大、小写,正、斜体,上下角标文字符号应明显区别其高低位置。插图务求线条光洁、比例适中,照片务必清晰。
4. 中英文摘要应按照文摘四要素(目的、方法、结果、结论)进行书写。中文摘要不少于200个汉字,英文摘要约为1000个~1500个字符。
5. 基金资助的研究项目,请用中英文注明省部级以上基金名称和项目编号。
6. 参考文献应择最主要的,且按文内出现顺序编号,其中“非英文参考文献”应附相应的“英文译文”。非公开的出版物请勿引用。其著录次序如下:

<期刊> [序号] 作者. 文题名. 刊名,年,卷(期):起止页码.

例,[1] 邱介山,李平,刘贵山,等. 由中间相沥青制备泡沫炭: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 的影响[J]. *新型炭材料*, 2005, 20(3): 193-197.

(QIU Jie-shan, LI Ping, LIU Gui-shan, et al. Effect of iron nitrite on the preparation of carbon foams from mesophase pitch[J]. *New Carbon Materials*, 2005, 20(3): 193-197.)

[2] Wiltshire J G, Li L J, Khlobystov A N, et al. Magnetic separation of Fe catalyst from single-walled carbon nanotubes in an aqueous surfactant solution[J]. *Carbon*, 2005, 43(6): 1151-1155.

<图书> [序号] 作者. 书名. 版次(初版不写), 出版地: 出版者, 年. 起止页码.

<专利> [序号] 作者. 专利名称, 专利号, 出版日期.

<学位论文> [序号] 作者. 学位论文题目, 学位名称, 单位名称, 年份.

<论文集> [序号] 析出文献作者. 析出文题名. 编者. 论文集名称. 出版地: 出版者, 出版年. 析出文献起止页码.

<电子文献> [序号] 作者. 文题名. 电子文献出处或可获得地址, 发表或更新日期/引用日期.

对多作者文献,请注出前三个。

7. 来稿需附本单位保密审查意见和版权协议。请勿一稿多投。刊出文稿将提供给有关文摘检索刊物、数据库及光盘出版物编辑部,不另付作者稿酬,如作者不同意提供,请在投稿时声明,否则视为同意。

在线投稿网址: <http://xxtcl.sxicc.ac.cn>

通讯地址: 太原市桃园南路27号 中国科学院山西煤炭化学研究所《新型炭材料》编辑部 030001

电话/传真: 0351-2025254 E-mail: tcl@sxicc.ac.cn