

Контроль и механизм образования кислородсодержащих Групп на оксиде графита

Чжитин Лю, Сюэчжи Дуань, Сингуй Чжоу, Ган Цянь, Цзинхун Чжоу * и Вэйкан Юань

Государственная ключевая лаборатория химического машиностроения, Восточно-Китайский университет науки и технологий, Мейлонг-роуд, 130, Шанхай, 200237, Китайская Народная Республика

Вспомогательная информация

АННОТАЦИЯ: Управляемый синтез оксида графита (GO) с заданными свойствами поверхности имеет большое значение для его универсального применения. Для этой цели были подготовлены образцы GO с различным количеством окислителя и охарактеризованы рентгеновским излучением дифракция, инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье, кросс-поляризация ^{13}C с полным подавлением боковой полосы, вращение под магическим углом ядерный магнитный резонанс, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, рамановская спектроскопия и измерение ζ -потенциала. Когда количество окислителя ниже критического значения, на поверхностях GO преобладают эпоксидные группы вместе с несколькими гидроксильными и карбонильными группами. Дальнейшее увеличение количества окислителя приводит к образованию и развитию карбоксильных групп, которые в конечном итоге достигают уровня насыщения. Между тем, увеличение количества кислородсодержащих групп приводит к увеличению количества дефектов и уменьшению кристаллических графеновых доменов на GO. Возможный механизм образования кислородсодержащих групп на GO предложен, обеспечивающий руководство по манипулированию свойствами поверхности GO.

1. ВВЕДЕНИЕ

Разработка кислородсодержащих групп оксида графита (GO) для достижения желаемых физико-химических свойств долгое время была такой, как предшественник графена, адсорбент 3-6, 710 или катализатор, не содержащий металлов катализатор 11-1343 сильно зависят от $\text{sp}^2 / \text{sp}^3$ соотношения и кислородсодержащих групп. Например, карбоксильные группы на краях GO и эпоксидные группы на базисных плоскостях обладают хорошими адсорбционными характеристиками для NH_3 молекул.¹⁴ Эпоксидные группы на GO являются активными центрами селективного окисления спиртов до альдегидов, окислительного дегидрирования пропана до пропен и полимеризация различных мономеров олефинов.^{15,16} Карбоксильные и эпоксидные группы на графене могут легко вступать в реакцию с функционализированными группами, такими как аминогруппы и гидроксильные группы и могут быть использованы для получения функционализированного графена и композитов на основе графена.^{17–20} Однако в случае получения графена карбоксильные группы, оставшиеся на краях GO, снижают выход графена при воздействии высоких температура для восстановления. Более того, карбоксильные группы не могут быть эффективно восстановлены обычным использовались восстановители, такие как гидразин и борогидрид натрия.^{21,22}

Следовательно, понимание механизма образования кислородсодержащих групп, используемых для управления их свойствами, очень важно важен для его универсального применения.

Brodie's, Staudenmaier's, "Хаммеры", а их измененные методы наиболее часто используемые для приготовления GO, которые привлекать окисления графита смесью окислителя (например, KClO_3 или KMnO_4 и сильная кислота (например, дымящаяся HNO_3 или концентрированная H_2SO_4). Было предпринято много попыток охарактеризовать кислородсодержащие группы в GO и раскрыть структуру GO,^{24–33} в котором широко распространено общее мнение о том, что гидроксильные и эпоксидные группы расположены на базальные плоскости и карбоксильные и карбонильные группы находятся на краях.^{30,316, 34,35} Однако в этих исследованиях с высоким содержанием окислителя/массовое соотношение графита более 3 привело к быстрому и полному выпуску

разработка кислородсодержащих групп^{26–28,34,36} и, таким образом, контроль кислородсодержащих групп затруднен. Кроме того, очень мало внимания уделялось относительному распределению концентраций кислородсодержащих групп на Ориентируйтесь на степень окисления. Это ограничивает понимание механизма образования поверхностных групп который служит руководством для манипуляций с поверхностью свойства GO. С этой точки зрения важно поддерживать степень окисления под контролем во время окисления графита в пользу наблюдения за образованием кислородсодержащего группы на GO.

В этой работе для получения GO использовался модифицированный метод Хаммерса путем взаимодействия графита со смесью KMnO_4 и H_2SO_4 . Учитывая легкость окисления промежуточного продукта кислородсодержащие группы, то есть кетонные группы, мы настроили степень окисления GO, изменив массовое соотношение KMnO_4 /графит (т.е. 6/3, 7/3, 10/3 и 15/3). В качестве синтезированных ИДУТ образцы с разной степенью окисления были охарактеризованы методами дифракции рентгеновских лучей (XRD), Фурье инфракрасной спектроскопии с преобразованием (FTIR), кросс-поляризации ^{13}C с полным подавлением боковой полосы-ядерный метод с вращением под магическим углом магнитный резонанс (^{13}C CPTOSS/MAS ЯМР), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS), рамановская спектроскопия и дзета (5) измерение потенциала, на основе которого определяется тип и было определено содержание кислородсодержащих групп в образцах GO и исследованы свойства поверхности. Соответственно, возможный механизм образования и предложена трансформация кислородсодержащих групп.

Получено: 17 сентября 2013 г.

Пересмотрено: 6 декабря 2013 г.

Принято: 13 декабря 2013 г.

Опубликовано: 13 декабря 2013 г.



2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ СЕКЦИЯ

2.1. Получение GO. GO был синтезирован модифицированным Метод Хаммерса.37
Первый, графит 12 г предварительно обрабатывали концентрированными H2SO4 (50 мл), K₂ S₂ O₆ (10 г) и P2O5 (10 г), и впоследствии был промыт и высушен. Предварительно обработанный графит (3 г) вместе с указанным количеством KMnO4 (т.е. 6, 7, 10 и 15 г) добавляли к концентрированному H2SO4 (115 мл) при перемешивании при 0°C, и полученную смесь переносили на водяную баню с температурой 35°C на 2 ч, после чего растворяют в 600 мл смеси воды со льдом. Наконец, смесь обрабатывают 30%-ной H2O2 (12 мл), фильтруют, промывают 10%-ной Водный раствор HCl (2 л) и затем воду до получения фильтрата нейтральный и высушенный в вакуумной печи при 35°C более 2 дня. Продукты GO, приготовленные с использованием KMnO4/графита массовые соотношения 6/3, 7/3, 10/3 и 15/3 были обозначены как GO-1, GO-2, GO-3 и GO-4 соответственно.

2.2. Характеристика. Графит и подготовленный GO образцы характеризовали с помощью рентгенографии (Rigaku D/Max2550VB/ PC, Cu Ka излучение). Кислородсодержащие группы на GO были идентифицированы методом FTIR на приборе Magna-IR 550 (Nicolet, США) где образцы были приготовлены в гранулах бромистого калия, и ЯМР 13C CPTOSS/MAS при 11,5 Тл с использованием спектрометра Bruker Спектрометр AVANCE 500 МГц с 4 мм цирконием magic вращающиеся под углом роторы, с помощью которых регистрировались спектры, вращающиеся с частотой 125 МГц, 12 мкс и временем контакта 1 мс. химические состояния и элементный состав GO были изучены с помощью XPS (Kratos XSAM-800) с использованием Al Ka (hν 1486.6 eV) рентгеновское излучение в качестве источника возбуждения. Спектры комбинационного рассеяния с использованием длина волны возбуждения 514 нм были измерены с помощью inVia Рамановский микроскоп (Renishaw, Великобритания). ζ Потенциалы Образцы GO определяли с помощью Zetasizer Nanoseries Прибор Nano-ZS (Malvern).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенограммы графита и образцов GO, полученных с использованием различных весовых соотношений KMnO4/графит, показаны на

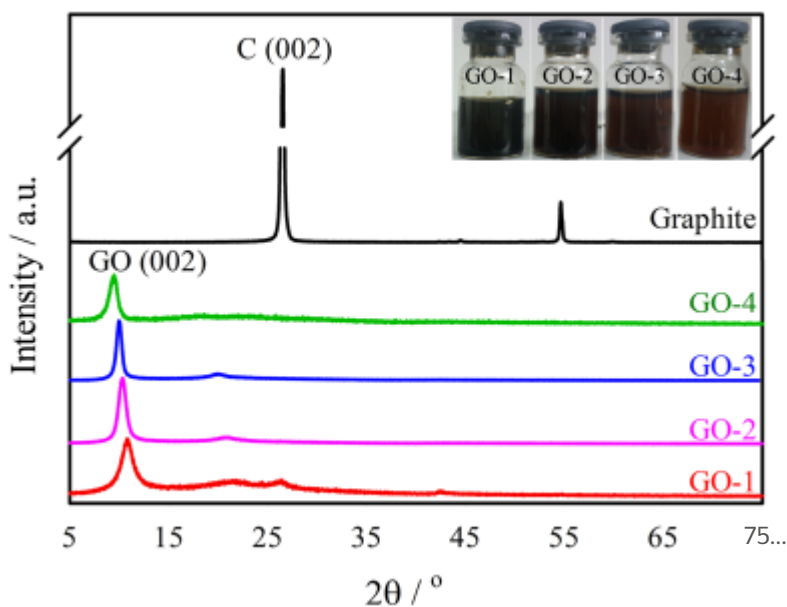


Рисунок 1. Рентгенограммы графита GO-1, GO-2, GO-3 и GO-4. (вставка) Фотографии водных дисперсий GO-1, GO-2, GO-3 и GO-4 в концентрации 0,25 мг/мл.

Рисунок 1. С увеличением массы KMnO4/графит соотношение с 6/3, 7/3, 10/3 до 15/3 (002) максимумов содержания графита центрирование при 26,50° постепенно исчезает, в то время как пики (002) GO для всех четырех образцов GO наблюдаются в районе 106,27,36 В частности, характерные дифракционные пики как для GO, так и для графита наблюдаются на GO-1, в то время как никаких явных характеристик- значительный дифракционный пик графита присутствует на других образцах, это указывает на то, что окисление не завершается до тех пор, пока

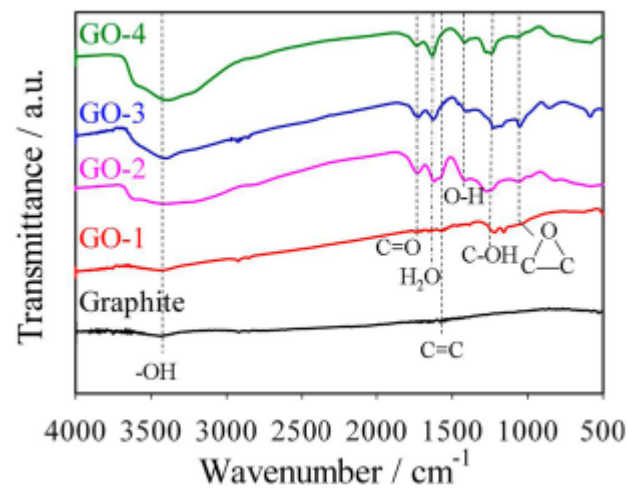


Рисунок 2. ИК-спектры графита GO-1, GO-2, GO-3 и GO-4.

Таблица 1. ИК-спектры графита GO-1, GO-2, GO-3., и GO-4

задание	графит	GO-1	GO-2
—O, str vibr	3433	3419	3409
C==O str vibr		1720	1723
H2O def vibr		1637	1619
C==C str вибрация	1565	1579	1583
Вибрация O—H str COOH		—	1414
Вибрация C—OH str		1217	1223
Вибрация C—O—C str		1157	1055

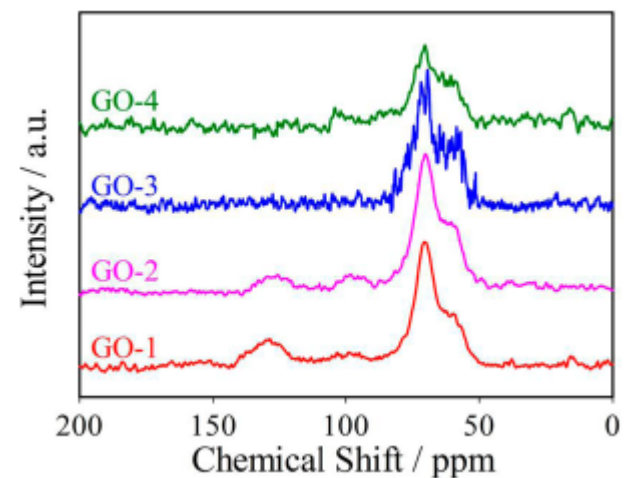


Рисунок 3. ЯМР-спектры 13C CPTOSS/MAS GO-1, GO-2, GO-3, и GO-4.

Массовое соотношение KMnO4/графит увеличено до 7/3. Более того, пик (002) GO смещается с 10,90 до 8,96°, а соответствующее межплоскостное расстояние d₀₀₂ увеличивается с 8,11 до 9,86 нм при увеличении массового соотношения KMnO4/графит. Увеличение межслойного расстояния в образцах GO обусловлено к образованию кислородсодержащих групп и присутствию адсорбированной воды между слоями гидрофильного оксида графена .Эти результаты указывают на то, что высокое массовое соотношение KMnO4/графит облегчает интеркаляцию и окисление графита. Различные степени окисления GO-1 и GO-4 обозначены цветами их водных дисперсий, которые измените цвет с черно-коричневого на коричневый, как показано на вставке Рисунок 1.

На рисунке 2 показаны спектры FTIR GO-1, GO-2, GO-3 и GO-4, а в таблице 1 приведены положения пиков и их назначения. GO-1, который был приготовлен с использованием KMnO4/ массовое соотношение графита 6/3, имеет пики инфракрасного поглощения центрирование на высоте 1157, 1217, 1579, 1637, 1720, и 3419 см⁻¹, которые могут быть отнесены к растягивающей вибрации C—O эпоксидные группы, вибрация растяжения C—OH, связь C=C вибрация растяжения, деформационная вибрация адсорбированной H2O, вибрация растяжения C==O и растяжение —OH вибрация адсорбированной воды и гидроксильных групп, соответственно.14а,38,39 Для сравнения, у графита их всего два

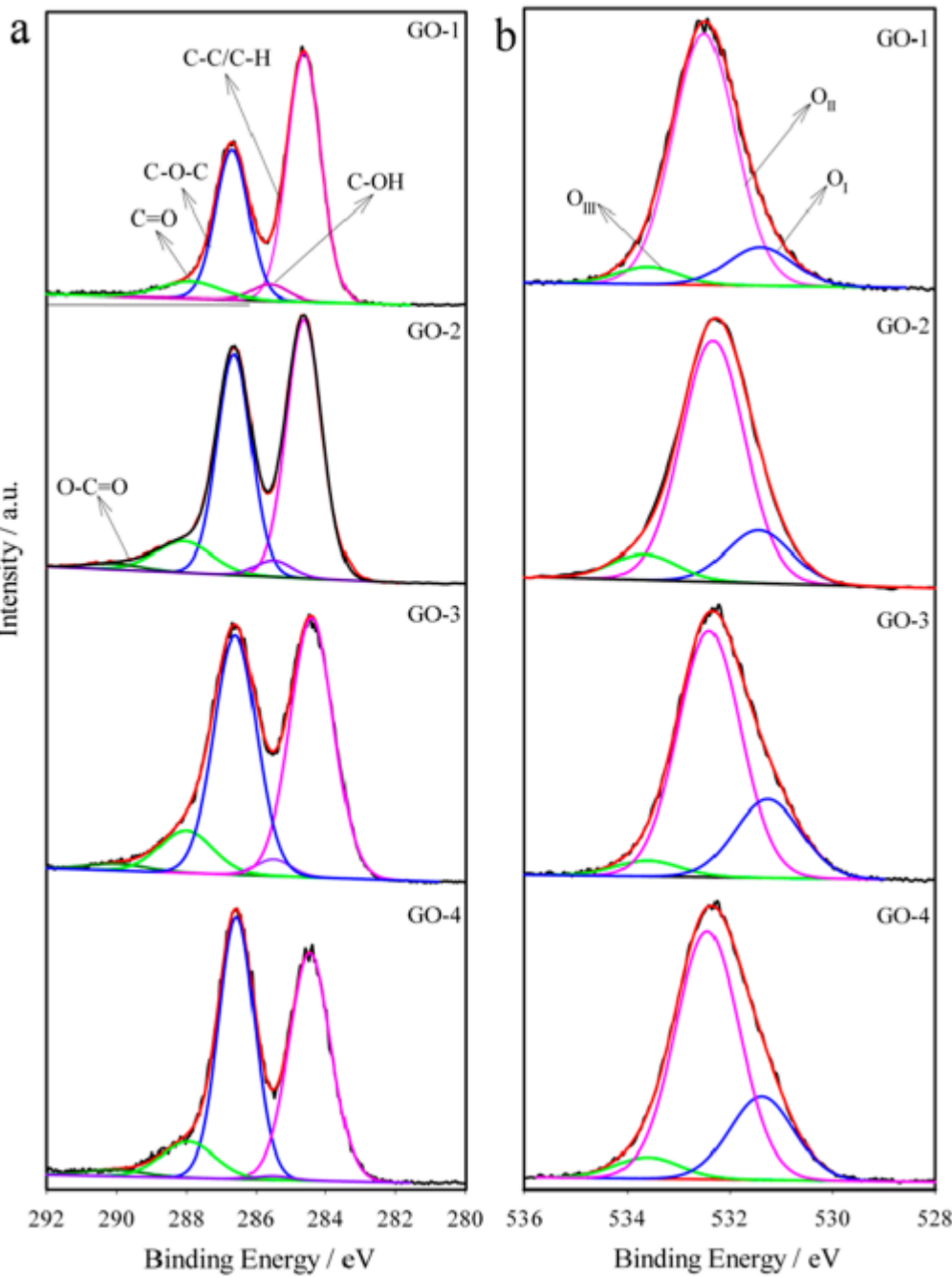


Рисунок 4. (а) с1s и (б) о1s рентгеновские спектры GO-1, GO-2, GO-3, и GO-4.

слабые пики поглощения из-за C = C связей, поглощенной воды и гидроксильных групп. В О-Н Растягивающая вибрация карбоксильных групп вокруг 1400 cm^{-1} не наблюдается на GO -1,^{32,38,39} и пик поглощения C = O около 1720 cm^{-1} очень слабый, указывает на то, что карбоксильные группы не были сформированы из-за недостаточного количества окислителя. Однако пик при 1414 cm^{-1} благодаря колебаниям карбоксильных групп при растяжении О-Н на GO-2 появляются группы, и пик при 1720 cm^{-1} становится сильнее. Это указывает на то, что карбоксильные группы были образованы после увеличения массового соотношения $\text{KMnO}_4/\text{графит}$ KMnO_4 / до 7/3. Этот факт также свидетельствует о том, что карбоксильные группы образуются на последней стадии окисления при использовании достаточного количества окислителя . Стоит отметить, что на GO-1 и GO-2 существуют неокисленные ароматические домены, о чем свидетельствует центрирование пика at 1565-1583 cm^{-1} , которое соответствует растяжению C = C связи С.^{32,39} Однако этот пик исчезает на GO-3 и GO-4, указывая на то, что поверхность графена достаточно окислена.

На рисунке 3 показано ^{13}C ЯМР-спектры CPTOSS / MAS Образцы GO. Три основных пика в GO с центром около 60, 70 и 130 частей на миллион относятся к эпиксидной, гидроксильной и карбоксильной группам. Пики при 28,40,41 eV соответствуют C-C, C-OH, C-O-C, и C = O соответственно.

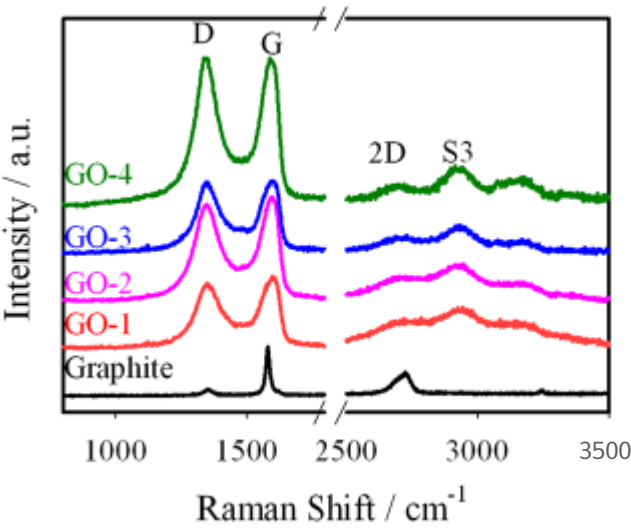


Рисунок 5. Спектры комбинационного рассеяния графита, GO-1 GO-2, GO-3 и GO-4.

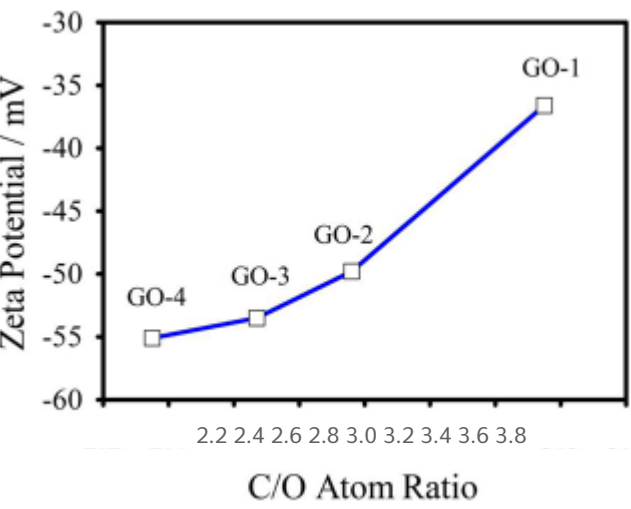


Рисунок 6. потенциалы GO-1, GO-2, GO-3, и водный раствор GO-4 дисперсии в зависимости от соотношения атомов C / O.

гидроксильные группы являются наиболее значимыми благодаря перекрестному-26 +поляризация протоном в гидроксильных группах.26 С увеличением степени окисления пиковая интенсивность гидроксильных групп становится слабее, в то время как интенсивность эпиксидных групп становится сильнее. Одновременно пики C = C связей постепенно исчезают для GO-3, и GO-4; это наблюдение согласуется с характеристикой FTIR. Это указывает на то, что часть часть гидроксильных групп может конденсироваться до эпиксидных групп в результате реакции дегидратации и/или дополнительно окисляться до других кислородсодержащих групп. Однако никаких полос, приписываемых карбонильные и карбоксильные группы во всех образцах GO не наблюдаются при обнаружении ЯМР, что связано с низким 40 40концентрации этих групп.

Для количественного определения состояния поверхности GO образцы снабжены спектрами с1s и о1s XPS с Гауссовы кривые, как показано на рисунке 4. Атомные соотношения C/O для GO-1 GO-2, GO-3 и GO-4 рассчитаны на основе соответствующие площади пиков XPS определены как 3,55, 2,96, 2,67 и 2,35 соответственно, что количественно показывает повышенная степень окисления GO с повышенным количеством окислителя. Как показано на рисунке 4а и в таблице S1 в Вспомогательная информация, для низкого веса $\text{KMnO}_4/\text{графит}$ KMnO_4 / соотношение, равное 6 / 3, , существует четыре отчетливых гауссовых пика в GO-1 центрирование при 284,6, 285,5, 286,6 и 280,0 эВ, соответственно Для C-C / C-H C-OH C-O-C, и C = O соответственно.

Таблица 2. Химические состояния атомов C и O в GO-1, GO-2, GO-3 и GO-4 с их относительными атомными концентрациями (% атомов)

образцы	C-C / C-H	C-OH	C-O-C	C = O	O = C-O	O _I	>O _I <	O _{II}
ПЕРЕЙТИ-156.2		3.8	33.4	6.6		13.1	81.4	5.5
ПЕРЕЙТИ-247.3		3.4	39.5	8.5	1.3	16.7	75.1	8.2
ПЕРЕЙТИ-345.7		2.4	41.1	9.2	1.7	23.8	71.4	4.8
ПЕРЕЙТИ-444.7		0.6	43.9	9.0	1.8	23.7	70.2	6.1

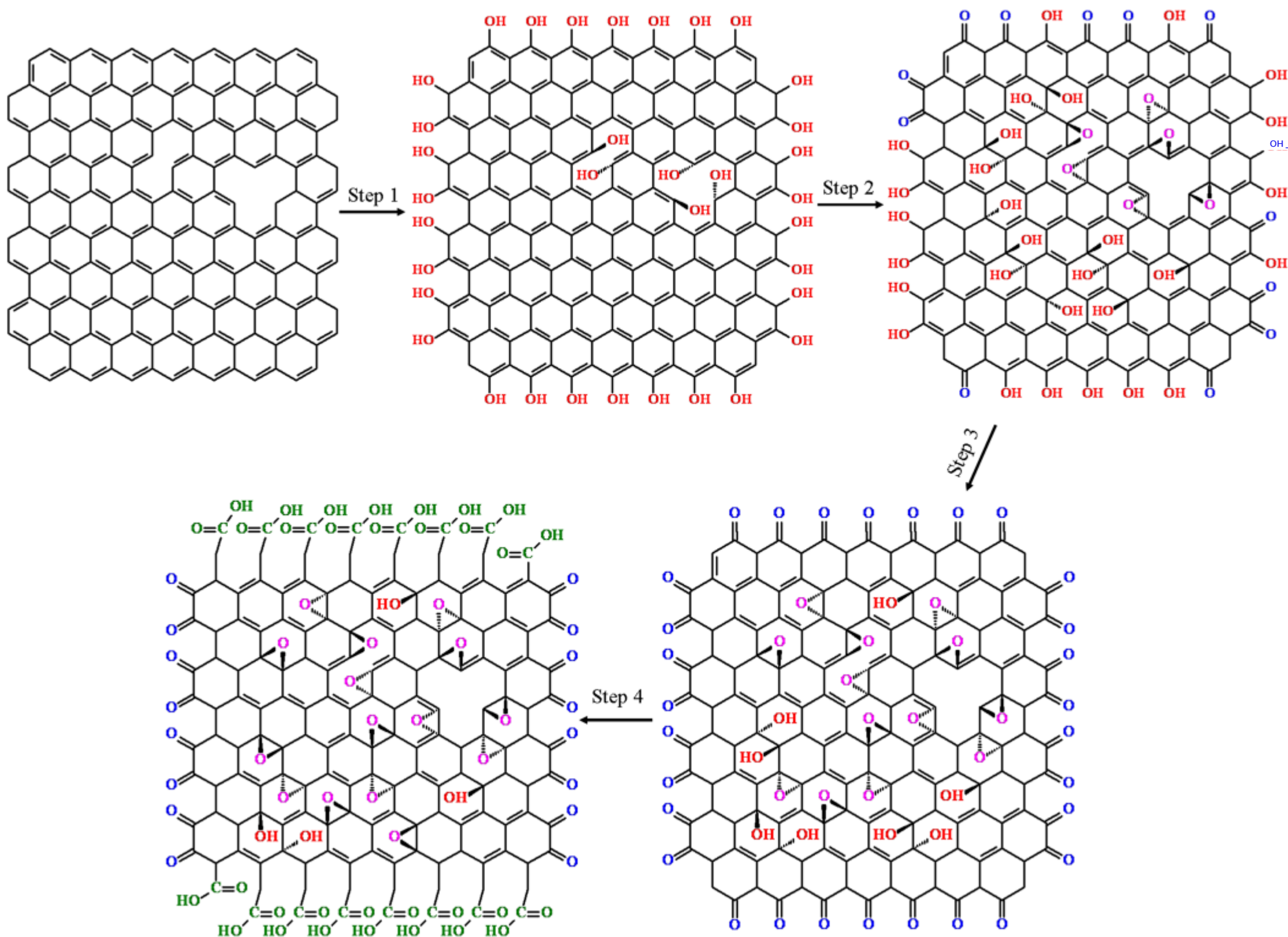


Рисунок 7. Диаграмма образования кислородсодержащих групп при GO.

В то время как для высоких массовых соотношений $\text{KMnO}_4/\text{графит}$ 7/3, 10/3 и 15/3 (т.е. GO-2, GO-3 и GO-4), помимо C–C/C–H (284.6/284.4/284.5), C–OH (285.5), C–O–C (286.6) и C = O (288.0) пики, есть еще один пик с центром в 290,1 eV, соответствующий O = C–O. Эти наблюдения хорошо согласуются с результатами FTIR, что карбоксильные группы образуются только при высоких массовых соотношениях $\text{KMnO}_4/\text{графит}$.

В таблице 2 приведены относительные концентрации различных групп, содержащие кислород, в образцах GO оценивались по их соответствующим подходящим площадям пиков. От GO-1 до GO-4 относительная атомная концентрация гидроксильных групп уменьшается, в то время как концентрация эпиксидных, карбонильных и карбоксильных групп увеличивается с увеличением массовых соотношений $\text{KMnO}_4/\text{графит}$, что соответствует результатам ЯМР и указывает на превращение гидроксильных групп в эпиксидные, карбонильные и карбоксильные группы. Стоит отметить, что количества карбонильные и карбоксильные группы практически остаются неизменными, поскольку Массовое соотношение $\text{KMnO}_4/\text{графит}$ превышает 7/3, как показано равные концентрации карбонильных и карбоксильных групп в GO-3 и GO-4. Это дополнительно подтверждается $\text{o}1\text{s}$ XPS-спектрами ПЕРЕХОД-1, ПЕРЕХОД-2, ПЕРЕХОД-3 и ПЕРЕХОД-4. Как показано на рисунке 4б., в O_I пик при 531,3 / 531,4 эВ соответствует атомам кислорода из C = O в карбоксильных или карбонильных группах пик O_{II} составляет 532,4/532,5 eV соответствует C–O в эпиксидных, гидроксильных или карбоксильных группах, а O_{III} пик при 533,6 eV соответствует атомам кислорода в вода и/или хемосорбированные формы кислорода. 14314a В соответствии с результатами спектров $\text{c}1\text{s}$ XPS относительная концентрация

атомов кислорода из C = O в этих четырех образцах GO сначала увеличивается, а затем остается неизменным. Наличие значения насыщенности карбонильных и карбоксильных групп из спектров $\text{c}1\text{s}$ и $\text{o}1\text{s}$ XPS обеспечивают хорошее представление о полном окислении краев, образующих карбонильные и карбоксильные группы.

Спектры комбинационного рассеяния графита GO-1, GO-2, GO-3 и GO-4 показаны на рисунке 5. Для графита наличие полосы D указывает на наличие в нем дефектов, которые подвержены воздействию окислителя. Кроме того, коэффициенты интенсивности комбинационного рассеяния света D/G и $2\text{D}/\text{S}3\text{I}_D / I_G$ используются для оценки средних размеров кристаллических доменов sp^2 и дефектов плотности в графеновых листах. 44,45 I_D / I_G Соотношения равны 0,88, 0,92, 1,00 и 1,02, и I_{S3} / I_{2D} коэффициенты равны 1,27, 1,35, 1,75 и 1,82 для GO-1, GO-2, GO-3 и GO-4 соответственно. Увеличение из соотношений I_D / I_G и I_{S3} / I_{2D} от GO-1, GO-2, GO-3 до GO-4 предполагает, что увеличение кислородсодержащих групп вносит больше дефектов и уменьшает кристаллический графен домены на ХОДУ. 46

На рисунке 6 показаны потенциалы GO-1, GO-2, GO-3 и Водные дисперсии GO-4, которые все отрицательны из-за ионизации кислородсодержащих групп. GO-2, GO-3 и GO-4 более отрицательны и, следовательно, более стабильны в воде дисперсия, что связано с повышенной степенью окисления, особенно с повышенной концентрацией карбоксильных групп в GO. Поскольку карбоксильные группы вряд ли будут восстановлены полностью гидразином или NaBH_4 , они останутся в восстановленных продуктах и предотвратят агрегацию графена

слои.21 При получении графена из GO-1, поверхностно-активного вещества

следует использовать для стабилизации восстановленного графена в растворе.

В соответствии с приведенным выше исследованием мы предлагаем показанный механизм образования кислородсодержащих групп на рисунке 7. Первый, окислению подвергаются в первую очередь атомы углерода на краях или дефектах слоев графена, которые образуют гидроксильные группы. По мере окисления образуется все больше гидроксильных групп на базальных плоскостях. Одновременно образовавшиеся гидроксильные группы на краях дополнительно окисляются до карбонильных групп в форме кетона и/или хинона группы и соседние гидроксильные группы на базисных плоскостях конденсируются до эпоксидных групп путем дегидратации в среде с сильной кислотой. Впоследствии кетоновые группы на краях дополнительно окисляются до карбоксильных групп с шестичленное углеродное кольцо раскрывается в присутствии избытка KMnO_4 и концентрированный H_2SO_4 , который происходит относительно медленнее по сравнению с образованием карбонильных групп. В конце концов края графита окисляются, карбонильные и карбоксильные группы достигают своего насыщения, и их концентрации остаются неизменными. В целом, электронодонорные группы (*i.e.*, гидроксил и эпоксидная смола) образуются первыми, в то время как электрон отводится Группы *i.e.* карбонильные и карбоксильные группы) появляются позже. Это важно отметить, что карбоксильные группы не образуются при использовании небольшого количества окислителя, потому что окислитель расходуется в предшествующем процессе быстрого окисления. Это убедительный признак последовательного, поэтапного механизма окисления графена. Параллельно последовательному окислению происходит дегидратация, при которой образуются эпоксидные группы после появления соседних гидроксильных групп. Более того, увеличение содержания кислородсодержащих групп на GO способствует образованию большего количества относительно небольшие sp^2 углеродные кластеры и дефекты.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В этой работе мы демонстрируем, как кислородсодержащие группы на GO изменяются в зависимости от количества окислителя в модифицированный метод Хаммерса. Окисление сначала происходит на краях или дефектах слоев графена и образует гидроксильные группы, сразу после чего происходит дальнейшее окисление преобразование гидроксильных групп в карбонильные группы и дегидратация гидроксильные группы в эпоксидные группы происходят параллельно. Хотя концентрации карбонильных и эпоксидных групп будут увеличиваться с увеличением количества окислителя, карбоксильные группы не образуются до тех пор, пока дозировка окислителя не превысит критического количество. Выше этого критического значения кетоновые группы будут окисляется до карбоксильных групп, в то время как хиноновые группы являются неактивны и остаются в постоянной концентрации. Далее увеличение количества окислителя выше этого критического значения приведет к образованию большего количества карбоксильных групп, но когда все кетоновые группы окисляются, карбоксильные группы больше образовываться не будут. В дальнейшем, за исключением дегидратации гидроксильных групп, для образования эпоксидных групп, заметного окисления не происходит, и карбоксильные группы, как и хиноновые группы, остаются в постоянной концентрации. Между тем дефекты увеличиваются и домены кристаллического графена уменьшаются при GO с увеличением кислородсодержащих групп. С практической точки зрения получение GO предпочтительно при комнатной температуре. Более высокая температура создает проблемы безопасности, в то время как более низкая температура требует более длительного времени реакции. Следовательно, настройка химического состава поверхности путем регулирования дозировки окисления является простой и предпочтительной. Наши результаты служат основой для манипулирования кислородсодержащими группами в GO для его целевого применения.

СВЯЗАННЫЙ КОНТЕНТ

Вспомогательная информация

Таблица данных XPS, в которой перечислены химические состояния атомов C и O на GO-1, GO-2, GO-3 и GO-4 с указанием их энергий связи и fwhm. Этот материал доступен бесплатно через Интернет по адресу <http://pubs.acs.org>.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

Автор-корреспондент

* Факс: +86-021-64253528. Тел.: +86-021-64252169. Электронная почта: jhzhou@ecust.edu.cn.

Примечания

Авторы заявляют об отсутствии конкурирующих финансовых интересов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Эта работа финансируется Фондом естественных наук Китайским фондом (21106047 и 21306046), Фонды фундаментальных исследований для центральных университетов (WA1214020), основная государственная программа фундаментальных исследований Китайская программа (2014CB239702) и Китайский пост- докторский научный фонд (2012M520041 и 2013T60428).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- (1) Комптон, О. К.; Нгуен, С. Т. Оксид графена с высоким содержанием Восстановленный оксид графена и графен: универсальные строительные блоки для материалов на основе углерода. Смолл, 2010, 6, 711-723.
- (2) Лох, К. П.; Бао, К. Л.; Эда, Г.; Човалла, М. Оксид графена в качестве платформа с химической настройкой для оптических приложений. Физико-химические свойства. 2010, 2, 1015—1024.
- (3) Паредес, Х. И.; Вильяр-Родил, С.; Фернандес-Мерино, М. Дж.; Гуардиа, Л.; Мартинес-Алонсо, А.; Таскон, Дж. М. Д. Экологичность подходы к массовому производству перерабатываемого графена из оксида графита. Дж. Матер. Химия. 2011, 21, 298-306.
- (4) Чжоу, Ю.; Бао, К. Б.н.; Тан, Л. А. Л.; Чжун, Ю. Л.; Лох, К. П. Гидротермальная дегидратация для “зеленого” восстановления расслоенного Оксида графена до графена и демонстрация настраиваемых оптических свойств Ограничивающие свойства. Химия. Матер. 2009, 21, 2950-2956.
- (5) Парк С.; Руофф Р. С. Химические методы получения графенов. Нац. Нанотехнол. 2009, 4, 217–224.
- (6) Танг, В. К.; Аллен, М. Дж.; Янг, Ю.; Канер, Р. Б. Высокая пропускная способность обработка раствором крупномасштабного графена. Нац. Нанотехнол. 2009, 4, 25—29.
- (7) Хартоно, Т. b Ван, С. Б.; Ма, К.; Чжу, З. Х. Слоистая структура оксид графита как новый адсорбент для удаления гуминовых кислот из водный раствор. J. Наука о границе раздела коллоидов. 2009, 333, 114-119.
- (8) Рамеша, Г. К.; Кумара, А. В.; Муралидхара, Х. Б.; Сампатх, С. Графен и оксид графена как эффективные адсорбенты по отношению к анионным и катионным красителям. J. Colloid Interface Sci. 2011, 361, 270-277.
- (9) Ван Л.; Ли К.; Сун Ю. Ю.; Лакин М.; Чен З. Ф.; Чжао Дж. Дж.; Чжан, С. Б. Б. Оксид графена как идеальная подложка для получения водорода Хранение. ACS Nano 2009, 3, 2995-3000.
- (10) Середич М.; Бандош Т. Дж. Удаление аммиака графитом оксид путем его интеркаляции и реакционной адсорбции. Углерод 2007, 45, 2130—2132.
- (11) Пьун, Дж. Оксид графена в качестве катализатора: применение углерода Материалы, выходящие за рамки нанотехнологий. Angew. Химия., Среднее изд. 2011, 50, 46—48.
- (12) Су, Д. С.; Чжан, Дж.; Фрэнк, Б.; Томас, А.; Ван, Х. К.; Паракнович Дж.; Шлогл Р. Гетерогенный катализ без металлов для Экологичная химия. ChemSusChem 2010, 3, 169–180.
- (13) Мачадо Б. Ф.; Серп П. Материалы на основе графена для катализа. Catal. Sci. Technol. 2012, 2, 54-75.
- (14) (а) Пети, С.; Середич, М.; Бандош, Т. Дж. Возвращаясь к химический состав оксидов графита и его влияние на адсорбцию аммиака. Дж. Матер. Химия. 2009, 19, 9176-9185. (б) Середич М.; Россин Дж. А.;

Бандош, Т. Дж. Изменения текстуры и химического состава оксида графита при окисление и восстановление и их влияние на адсорбцию аммиака. Углерод 2011, 49, 4392-4402. (с) Середич М.; Бандош Т. Дж. Механизм удерживания аммиака на оксидах графита: роль поверхности химия и структура. J. Phys. Химия. С 2007, 111, 15596-15604.

(15) Тан С. Б.; Цао З. Х. Сайт-зависимая каталитическая активность оксидов графена в отношении окислительного дегидрирования пропана. Физика. Химия. Химия. Физика. 2012, 14, 16558-16565.

(16) (а) Дрейер Д. Р.; Белавски К. В. Оксид графита в качестве олефина Полимеризационный карбокатализатор: применение в электрохимических двойных Слоистые конденсаторы. Совет. Функция. Матер. 2012, 22, 3247-3253. (б) Дрейер, Д. Р.; Джиа, Х. П.; Тодд, А. Д.; Генг, Дж. Х.; Белавски, К. В. Графит оксид: селективный и высокоэффективный окислитель тиолов и сульфидов. Организация. Биомол. Химия. 2011, 9, 7292-7295. (с) Дрейер, Д. Р.; Джиа, Х. П.; Белавски, К. В. Оксид графена: удобный карбокатализатор для Облегчения реакций окисления и гидратации. Angew. Хим., междунар. изд. 2010, 49, 6813-6816. (d) Бухвалов Д. В.; Дрейер Д. Р.; Белавски, К. В.; Сон, Ю. В. Компьютерное исследование Каталитические свойства оксида графена: изучение механизмов с помощью с использованием методов DFT. ChemCatChem 2012, 4, 1844-1849.

(17) Чжан С. П.; Сюн П.; Ян Х. Дж.; Ван Х. Новая ПРИВЯЗКА функционализированные графеновые нанолитники: повышение диспергируемости и термическая стабильность. Nanoscale 2011, 3, 2169-2174.

(18) Ян, Х. Ф.; Ли, Ф. Х.; Шань, к.С.; Хань, Д. Х.н.; Чжан, К.Х.н.; Ниу, *L.* ; Иваска, А. Ковалентная функционализация химически преобразованных графеновых листов с помощью силана и его армирования. J. Mater. Химия. 2009, 19, 4632—4638.

(19) Цао Ю. В.; Фэн Дж. К.; Ву П. Ю. Алкилфункциональный графен нанолитовые материалы с улучшенной липофильностью. Углерод 2010, 48, 1683-1685. (20) Бай Х.; Ли К.; Ши Г. К. Функциональные композиционные материалы на основе химически преобразованного графена. Адв. Матер. 2011, 23, 1089– 1115.

(21) Ли Д.; Мюллер М. Б.; Гилье С.; Канер Р. Б.; Уоллес Г. Г. Обработываемые водные дисперсии графеновых нанолитов. Физ. Нанотехнол. 2008, 3, 101—105.

(22) Пей, С. Ф.; Ченг, Х. М. Восстановление оксида графена. Углерод 2012, 50, 3210-3228.

(23) Дрейер, Д. Р.; Парк, С.; Белавски, К. В.; Руофф, Р. С. химия оксида графена. Chem. Soc. Rev. 2010, 39, 228-240.

(24) Гао, У.; Алемани, Л. Б.; Си, Л. *J.* Аджаян П. М. Новые идеи о структуре и восстановлении оксида графита. Нац. Химия. 2009, 1, 403—408.

(25) Накадзима Т.; Мабучи, *A.* ; Хагивара Р. Новая структурная модель оксида графита. Углерод 1988, 26, 357-361.

(26) Ли, Д. У.; Де Лос Сантос, Л.; Сео, Дж. У.; Феликс, Л. Л.; Бустаманте, *A_i*; Коул, Дж. М.; Барнс, К. Х. В. Структура Оксид графита: исследование химических групп на его поверхности. J. Phys. Chem. В 2010, 114, 5723—5728.

(27) Szabo, T_i Berkesi, O. .; Форго, P_j Йозеповиц К.; Санакис, Y_j Петридис, D. .; Декани, И. Эволюция поверхностных функциональных групп в серии прогрессивно окисляющихся оксидов графита. Химия. Матер. 2006, 18, 2740—2749.

(28) Шао, Г. Л.; Лу, Ю. Г.; Ву, Ф. Ф.; Ян, К. Л.; Цзэн, Ф. Л.; Ву, Q. L. Оксид графена: механизмы окисления и отшелушивания. J. Матер. науки. 2012, 47, 4400-4409.

(29) Мао, С.; Пу, Х. Х.; Чен, Дж. Х. Оксид графена и его восстановление: моделирование и экспериментальный прогресс. RSC Adv. 2012, 2, 2643—2662.

(30) Бухвалов Д. В.; Кацнельсон М. И. Моделирование графита oxide. J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 10697-10701.

(31) (а) Он, Х.; Клиновски, J. Форстер М.; Лерф А. Новая структурная модель оксида графита. Химия. Физика. Lett. 1998, 287, 53–56. (b) Лерф, А.; Он, Х.; Форстер, М.; Клиновски, Дж. Структура оксида графита Пересмотрено. J. Phy. Химия. В 1998, 102, 4477-4482.

(32) Hontoria-Lucas, C.; López-Peinado, A. J.; López-González, J. d. Д.; Рохас-Сервантес, М. Л.; Мартин-Аранда, Р. М. Исследование кислородсодержащих содержащих групп в ряде оксидов графита: физические и химические характеристика. Углерод 1995, 33, 1585-1592.

(33) De La Cruz, F. A.; Коули, Дж. М. Структура оксида графита. Природа 1962, 196, 468-469.

(34) Ботас, C_i Альварес, P_j Бланко, C_j Сантамария, R_j Granda, M. .; Арес, Р. Родригес-Рейносо, F_i Менендес Р. Влияние исходного материала графит на структуру оксида графена. Углерод 2012, 50, 275— 282.

(35) Он, Х.; Ридль, Т. Лерф, А.; Клиновски, Дж. Твердотельный ЯМР Исследования структуры оксида графита. J. Phys. Химия. 1996, 100, 19954—19958.

(36) Ван Х.; Ху Ю. Х. Влияние содержания кислорода на структуры Оксидов графита. Инд. англ. Химическое издание 2011, 50, 6132-6137.

(37) Ковтюхова, Н. И.; Олливые, П. Дж.; Мартин, Б. Р.; Маллук, Т. Э.; Чижик, С. А.; Бузанева, Е. V_j Горчинский А. Д. Послойная сборка ультратонких композитных пленок из графита микронного размера оксидные листы и поликатионы. Химия. Матер. 1999, 11, 771-778.

(38) Станкович, S. Пинер, Р. Д.; Нгуен, С. Т.; Руофф, Р. С. Синтез и отшелушивание обработанного изоцианатом оксида графена нанопластины. Углерод 2006, 44, 3342-3347.

(39) Тительман Г. I. .; Гельман, V. Брон, S. Халфин Р. Л.; Коэн Ю.; Бьянко-Пелед Х. Характеристики и микроструктура водных коллоидные дисперсии оксида графита. Углерод 2005, 43, 641-649.

(40) Касабланка, Л. Б.; Шайбат, М. А.; Кай, В. В. В.; Парк, С.; Пинер, Р.; Руофф Р. С.; Ишии Ю. Структурное моделирование графита на основе ЯМР Оксид с использованием многомерного твердотельного ЯМР C-13 и ab Initio Расчеты химического сдвига. J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 5672-5676.

(41) Кай, В. В.; Пинер, Р. Д.; Стадерманн, Ф. Дж.; Парк, S_j Шайбат, М. А.; Исии, Ю.; Янг, Д. Х.; Веламаканни, А.; Ан, С. Дж.; Столлер, М.; Ан, Дж. Х.; Чен, Д. М.; Руофф, Р. С. Синтез и структура методом твердофазного ЯМР характеристика меченого 13C оксида графита. Наука 2008, 321, 1815–1817.

(42) Лю, З. Т.; Дуань, Х. З.; Цянь, Г.; Чжоу, Х. Г.; Юань, В. К. Эко-дружественный одноразовый синтез высокодисперсного функционализированного графена нанолитники со свободными аминогруппами. Нанотехнологии 2013, 24, 045609. (43) Заррин Х.; Хиггинс Д.; Цзюнь Ю.; Чен З. В.; Фаулер М. Функционализированного оксида графена нанокompозитные мембраны для низких Влажность и высокая температура протонообменная мембрана топливного Клетки. Ж. Физ. Хим. С 2011, 115, 20774-20781.

(44) Ван Х. Л.; Робинсон Дж. Т.; Ли Х. Л.; Дай Х. Дж. Сольвотермический Восстановление химически расслоенных графеновых листов. J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 9910-9911.

(45) Сюэ, Т. Y.; Цуй, Х. К.; Чен, Дж. Л.; Лю, К.; Ван, Q. Y.; Ван, Х. Т.; Чжэн, В. Т. Переключение степени окисления графена Оксид на чипе поверхностного плазмонного резонанса. Приложение ACS. Матер. Интерфейсы 2013, 5, 2096-2103.

(46) Чен, Дж. Л.; Чжан, Х. М.; Чжэн, Х. Л.; Лю, К.; Цуй, Х. К.; Чжэн, В. Т. Получение графена с контролируемым распределением по размерам нанолитовые оксиды с различным соотношением С / О. Матер. Химия. Физика. 2013, 139, 8—11.