

氧化石墨烯/ β -环糊精超分子杂化体的制备及表征

张树鹏¹, 宋海欧²

(1. 南京理工大学 化工学院, 南京 210094; 2. 南京大学 环境学院, 南京 210046)

摘要: 利用有机合成技术及超分子自组装技术逐级合成了一种新颖的石墨烯基超分子杂化纳米材料, 并利用红外(FT-IR)、X 射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)和扫描电镜(SEM)等确认了产物的结构。同时, 热重(TG)研究表明: 在 50~400℃ 的测试范围内, 源于界面相互作用的提高, 逐级引入的有机基团显著增加氧化石墨烯衍生物的热稳定性。该材料在开发具有新颖性能的石墨烯基有机-无机杂化复合材料具有一定的实践意义及理论价值。

关键词: 氧化石墨烯; β -环糊精; 超分子自组装; 有机-无机杂化材料

中图分类号: TB332 文献标识码: A

Preparation and Characterization of Graphene Oxide/ β -cyclodextrin Supramolecular Hybrid Material

ZHANG Shu-Peng¹, SONG Hai-Ou²

(1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210046, China)

Abstract: A novel hybrid material based on graphene oxide was synthesized by utilizing organic synthesis and supramolecular self-assembly techniques. And the structures of graphene derivatives and product were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscope (TEM) and scanning electron microscopy (SEM). Thermogravimetric analysis (TG) shows that introduction of organic groups would significantly enhance the thermal stability of derivatives based on graphene oxide in the range of 50–400℃. The nanomaterial obtained has great potential practical significance and theoretical value to develop organic-inorganic hybrid materials based on graphene with novel features.

Key words: graphene oxide; β -cyclodextrin; supramolecular self-assembly; organic inorganic hybrid material

近年来, 有机-无机纳米复合材料得到了迅速地发展, 受到了材料科学家广泛关注^[1]。当前, 石墨烯以其特殊的 2D 纳米结构及优异的物化性能成为研究热点之一^[2-4]。例如基于石墨烯的超分子结构制备及性能探索。单纯的石墨烯不含有任何功能基团, 层间存在较大的范德华力作用, 极易团聚, 呈化学惰性, 较难进一步功能化^[5]。因此, 利用石

墨烯或者化学转化的纯石墨烯作为无机纳米组分制备杂化材料比较困难^[1, 6]。

氧化石墨烯(Graphene Oxide, GO)是由石墨氧化得来的一种层状材料^[7], 它的表面及边缘修饰了许多含氧功能基团(根据 Lerf-Klinowski 模型)^[5, 8-9]。因此, 它可以进一步通过共价或非共价合成技术宏量制备功能化石墨烯。很多研究人员已经把 GO 作

收稿日期: 2011-11-01; 收到修改稿日期: 2011-12-19

基金项目: 中国博士后基金(20100481146); 江苏省博士后基金(1002015C), 江苏省自然科学基金(BK2011712), 南京理工大学科研启动基金(AE88008); 南京理工大学贵重仪器设备开放基金(2011-01-13/25)
China Postdoctoral Science Foundation Funded Project(20100481146); Jiangsu Planned Projects for Postdoctoral Research Funds (1002015C); Natural Science Foundation of Jiangsu Province(BK2011712); NJUST Research Funding(AE88008); NJUST Opening Measuring Fund of Large Precious Apparatus(2011-01-13/25)

作者简介: 张树鹏(1979-), 男, 博士, 讲师。E-mail: shupeng_2006@126.com

为一种重要的前驱体^[5]开发了许多制备有机-无机杂化材料的方法^[1, 10-12].

β -环糊精(Cyclodextrin, β -CDs)是由7个葡萄糖单元经 α -1,4 糖苷键结合而成的一类环状低聚物,表面分布着众多反应性羟基,具有一个环外亲水、环内疏水且有一定尺寸的立体手性空腔,可以与性质适宜结构匹配的客体分子形成主-客体包合物^[13].环糊精及其衍生物已经发展成为超分子化学中最重要的主体之一,在材料、不对称催化等领域中应用十分广泛^[14-15].

本工作利用 GO 作为前驱体,逐步通过有机偶联共价修饰及主客体识别技术将 β -CDs 修饰在石墨烯的表面及边缘,制备了超分子功能化石墨烯杂化自组装体.GO 是热不稳定的^[16],化学修饰后,详细研究了各步骤制得的石墨烯衍生物结构及热性能变化.

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

天然鳞片石墨($\phi 44\ \mu\text{m}$, 青岛中天公司); 甲苯 2,4-二异氰酸酯(TDI, 国药集团化学试剂有限公司), β -环糊精(β -CDs, 北京双旋微生物培养基制品厂).实验所有化学试剂均为分析纯.

Nicolet IS-10 型傅里叶变换红外光谱仪, KBr 压片制样, 波数范围为 $4000\sim 650\ \text{cm}^{-1}$; Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射(XRD)分析仪, 连续记录扫描, 辐射管电压 $40\ \text{kV}$, Cu $\text{K}\alpha$ 辐射($\lambda=0.154\ \text{nm}$), 数据收集范围在 $5^\circ\sim 60^\circ$; 用 JEOL JEM-2100 型透射电镜观察形态, 加速电压为 $200\ \text{kV}$. 表面形貌分析用 JEOL JSM-6380LV 扫描电镜进行观察.热重分析在 Mettler TGA/SDTA851e 型仪器上进行, 氮气气氛, 升温速率为 $20^\circ\text{C}/\text{min}$, 数据收集范围 $50\sim 750^\circ\text{C}$. 拉曼光谱的测试在 Renishaw Invia 仪器上进行数据收集, 范围为 $600\sim 2000\ \text{cm}^{-1}$, 氦离子激光器, 波长为 $514.5\ \text{nm}$.

1.2 GO、超分子杂化体 GO-TDI-AN-CDs 的制备

采用改进的 Hummers 方法, 将天然鳞片石墨剧烈氧化后, 制备氧化石墨^[7, 17].经超声后, 氧化石墨可均匀分散于二甲基甲酰胺(DMF)溶剂中, 此时氧化石墨片层剥离成为单片的氧化石墨烯纳米片^[18].

在氮气的保护下, 向已超声分散了 $500\ \text{mg}$ 氧化石墨的 $50\ \text{mL}$ 干燥 DMF 中加入 $5\ \text{mL}$ TDI. 室温下, 剧烈搅拌 $48\ \text{h}$ 后, 将此粘稠的混合物迅速倒入 $100\ \text{mL}$ 二氯甲烷溶剂中, 使其絮凝, 真空抽滤、洗

涤、真空干燥后, 得到 TDI 修饰的中间体 GO-TDI^[19].取 $100\ \text{mg}$ GO-TDI 超声分散于 $20\ \text{mL}$ 干燥的 DMF 中, 在氮气的保护下, 加入 $10\ \text{mL}$ 苯胺(AN), 70°C 剧烈搅拌反应 $24\ \text{h}$. 减压抽滤、二氯甲烷洗涤、真空干燥后, 即得到中间体 GO-TDI-AN. 取 $50\ \text{mg}$ GO-TDI-AN 超声分散于 $5\ \text{mL}$ DMF 溶液中, 加入 $10\ \text{mL}$ β -CDs 的饱和 DMF 溶液, 70°C 剧烈搅拌反应 $24\ \text{h}$. 抽滤、洗涤、干燥后即得到最终产物超分子自组装体 GO-TDI-AN-CDs. 制备过程如图 1 所示.

2 结果与讨论

2.1 氧化石墨、GO-TDI 及 GO-TDI-AN 和 GO-TDI-AN-CDs 的结构与形貌

图 2 为环糊精、氧化石墨、中间体 GO-TDI 及 GO-TDI-AN 和产物 GO-TDI-AN-CDs 的红外光谱. 图 2a 为环糊精的红外光谱图. 特征吸收峰分别为: $-\text{OH}$ 强伸缩振动吸收峰($3355\ \text{cm}^{-1}$); $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动峰($2923\ \text{cm}^{-1}$); 次甲基的 C-H 弯曲振动吸收峰($1368\ \text{cm}^{-1}$); 醚键 $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ 的特征吸收峰($1030\ \text{cm}^{-1}$).

图 2b 为氧化石墨的红外光谱. 氧化石墨中含有大量的亲水基团, 如羟基、羧基、环氧基; $3000\sim 3600\ \text{cm}^{-1}$ 归属为羟基及其吸附的水分子的羟基振动吸收峰; $1725\ \text{cm}^{-1}$ 为羰基 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动; O-H 的弯曲振动及伸缩振动分别位于 $1410\ \text{cm}^{-1}$ 及 $1215\ \text{cm}^{-1}$ ^[19]; 环氧基中的 C-O 伸缩振动在 $1041\ \text{cm}^{-1}$ ^[20]; 而未被氧化的 sp^2 杂化碳的石墨域骨架振动出现在 $1616\ \text{cm}^{-1}$ ^[19].

图 2c 为氧化石墨与 TDI 反应后得到的产物 GO-TDI 的红外光谱图. 归属于氧化石墨上的羟基($1410\ \text{cm}^{-1}$)和羧基($1725\ \text{cm}^{-1}$)红外峰明显减弱, 并且, 在 2269 、 $1704\ \text{cm}^{-1}$ 分别出现了异氰酸酯基团的特征吸收峰及氨基甲酸酯的羰基伸缩振动峰^[19], 这说明 TDI 中的异氰酸酯基团已经成功共价锚定在 GO 上^[21].

图 2d 为 GO-TDI 与苯胺反应后得到的产物 GO-TDI-AN 的红外光谱图. 从图 2 可以发现, 归属为 NH 的伸缩振动吸收峰从 GO-TDI 中的 $3387\ \text{cm}^{-1}$ (图 2c)蓝移到了 $3278\ \text{cm}^{-1}$ (图 2d), 并且异氰酸酯特征吸收峰($2269\ \text{cm}^{-1}$)完全消失. 最明显的变化是在 $3048\ \text{cm}^{-1}$ 出现了归属为苯环的 C-H 的特征吸收峰; 在 $1472\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了一个非常强的吸收峰, 且附近出现了两个强度不等的吸收峰. 因此, 该峰可以认定为苯环 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动峰^[22]. 上述分析说明, 苯胺分子已经成功连接到 GO-TDI 中间体上.

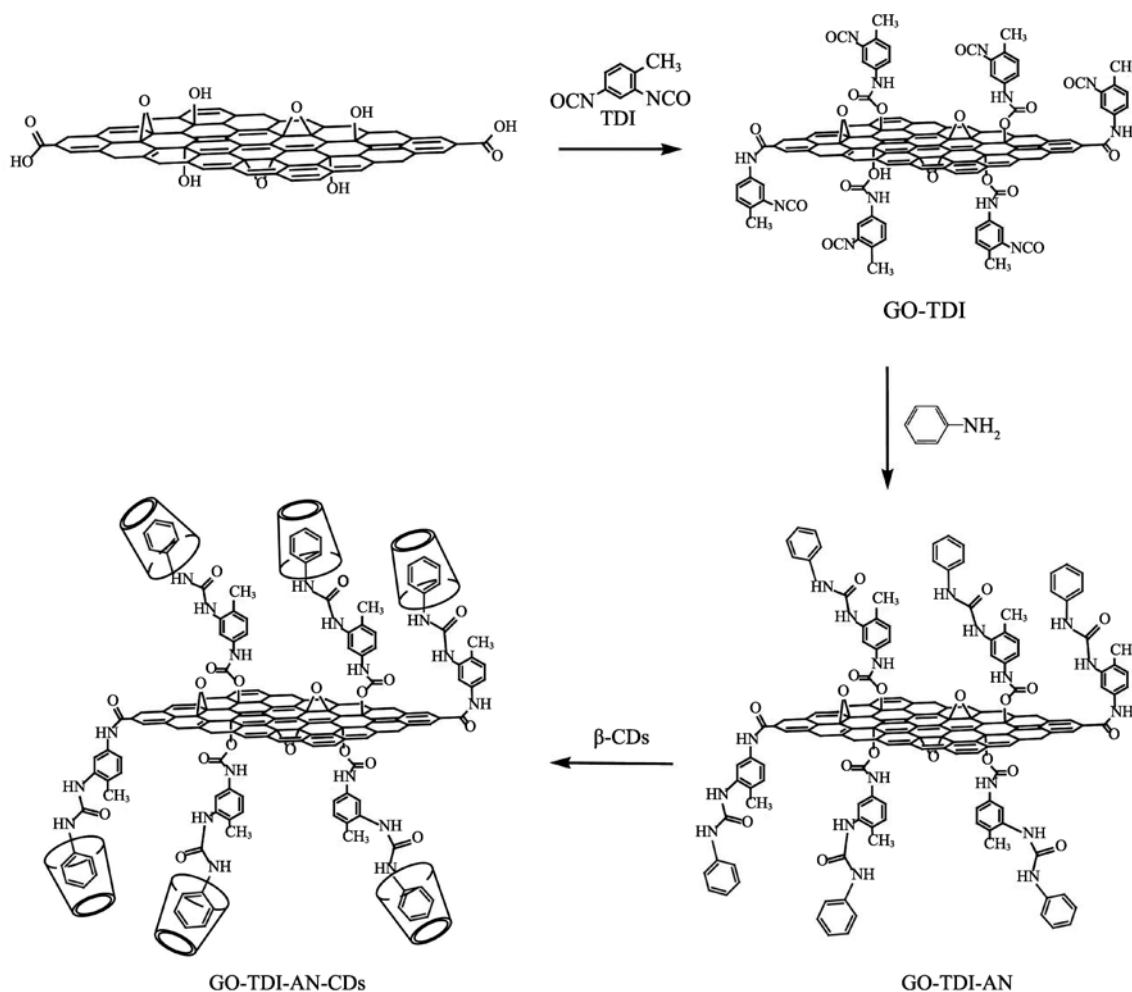


图 1 石墨烯基超分子杂化体制备过程示意图

Fig. 1 Proposed reaction during preparation of supramolecular hybrid based on graphene

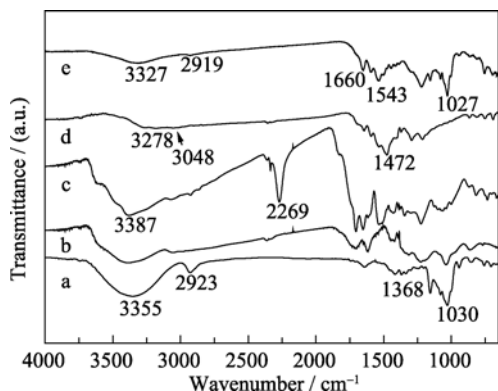


图 2 环糊精(a), 氧化石墨(b), GO-TDI(c), GO-TDI-AN(d)和 GO-TDI-AN-CDs(e)的红外光谱

Fig. 2 FT-IR spectra of cyclodextrin (a), GO (b), GO-TDI (c), GO-TDI-AN (d) and GO-TDI-AN-CDs (e)

图 2e 为环糊精参与的石墨烯基超分子自组装体 GO-TDI-AN-CDs 的红外光谱图。其中, 在 2919 cm^{-1} 及 1027 cm^{-1} 分别出现了归属于 β -CDs 分子中的 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动峰和醚键 $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ 的特征吸收峰。而当用环糊精将苯环包覆后, 在 1660 cm^{-1} 及 1543 cm^{-1} 波数

位置上, 对应于酰胺 I 带和 II 带吸收峰强度显著增大^[23]; 归属于苯环的 $\text{C}-\text{H}$ 振动峰(3048 cm^{-1})消失, 只在 3327 cm^{-1} 处出现了仲酰胺 NH 的伸缩振动峰^[22]。 990 cm^{-1} 是 β -CDs 骨架振动峰^[13]。这些变化说明 GO-TDI-AN-CDs 自组装体(如图 1 所示)已制备成功。

图 3 为 GO、GO-TDI、GO-TDI-AN 和 GO-TDI-AN-CDs 的 XRD 图谱。从图中可见, $2\theta=10.8^\circ$ 左右出现一个尖锐的氧化石墨烯(001)面的衍射峰, 相应的层间距为 0.82 nm , 表明氧化石墨具有结晶有序的结构^[18]。

在石墨烯的衍生物 GO-TDI 中, 一个较尖锐的峰出现在 $2\theta=9.1^\circ$ 左右(0.98 nm), 这是由于 TDI 分子插入氧化石墨层间, 发生酰胺化反应, 层间距增大所致; 与此同时, TDI 也可以与氧化石墨烯边缘的羧基进行化学反应, 使 GO-TDI 的晶体结构完整性相对于 GO 显著下降, 无序度增加导致其在 $2\theta=21.3^\circ$ 左右也出现了一个宽而平缓的弥散衍射峰^[20, 24]。

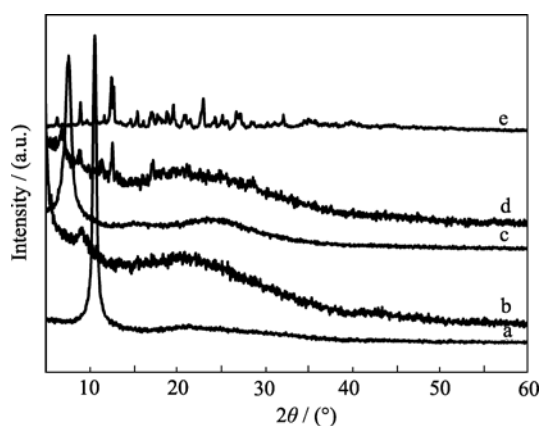


图3 GO (a)、GO-TDI (b)、GO-TDI-AN (c)、GO-TDI-AN-CDs (d) 和 β -CDs (e) 的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of GO (a), GO-TDI (b), GO-TDI-AN (c), GO-TDI-AN-CDs (d) and β -CDs (e)

在石墨烯中间体 GO-TDI-AN 中, 由于共价引入了苯胺分子, 使层间距进一步增大. 在 $2\theta=7.6^\circ$ 左右出现一个非常尖锐的衍射峰, 对应的层间距为 1.16 nm. 同时, 一个宽而平缓的弥散衍射峰出现在 $2\theta=24.2^\circ$ 左右, 表明无序度增加.

X 射线衍射技术是判断是否生成环糊精固体包合物的有效方法^[13]. 在最终的超分子产物 GO-TDI-AN-CDs 中, 可以发现在 2θ 为 6.9° , 9.0° , 11.4° 和 12.6° 的位置上分别出现了 CDs 的多个较尖锐的特征衍射峰(图 3). 位于 14.7° 到 32.0° 之间的 CDs 的特征衍射峰在超分子包合物中消失, 而是在 2θ 为 20.6° 出现一个弥散衍射峰. 这说明, 产物中各个片层间存在很多空隙, 呈错落的凌乱堆砌状态^[25]. 但由于 CDs 含有的羟基较多, 很容易和临近的 CDs 及氧化石墨烯上的醚键形成紧密的氢键. 因此, 在材料的微区域, 可能有微晶存在. CDs 特征峰的出现以及新衍射峰的出现充分说明石墨烯基超分子杂化体已制备成功^[13].

SEM 和 TEM 表征进一步揭示了 GO 和一系列石墨烯衍生物的表面和结构微观形貌. 如图 4 所示, 由于片层间存在的范德华力作用, GO 的各个片层间通过氢键紧密结合在一起, 且表面较光滑(图 4(a)和 4(b))^[26].

在 GO 的表面和边缘^[5, 8-9]引入 TDI 后, GO 的片层规整性被完全破坏, 呈错落的杂乱堆砌状态(图 4(c)). 局部放大后可以发现其微观部分区域呈微晶存在(图 4(c), 插图). TEM 也表明石墨烯纳米片多以少层(few layers)存在, 并有大量的褶皱(图 4(d)).

进一步引入苯胺以后, SEM(图 4(e))和 TEM(图 4(f))都表明其微观形貌变化较大, 片层的规整度上升, 层叠有序地堆砌在一起, 但堆砌厚度比 GO 薄(图 4(e)). 放大观察倍数后, 发现在层间存在较多的

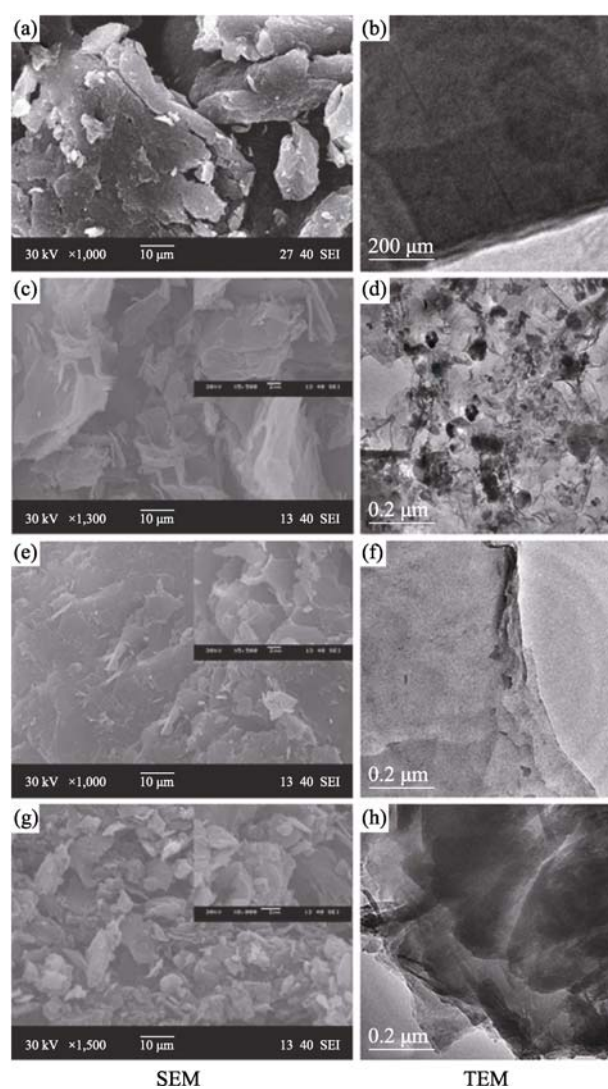


图4 GO(a, b)、GO-TDI(c, d)、GO-TDI-AN(e, f)和 GO-TDI-AN-CDs(g, h)的 SEM 和 TEM 照片

Fig. 4 SEM and TEM images of GO(a, b), GO-TDI(c, d), GO-TDI-AN(e, f) and GO-TDI-AN-CDs(g, h)

蜂窝状孔洞(图 4(e), 插图). 这个现象说明苯环的引入, 使层间距增大的同时, 也使层间产生了 $\pi-\pi$ 相互作用. 因此石墨烯纳米片可以较为规则地堆砌在一起(图 4(f)).

而产物 GO-TDI-AN-CDs 的 SEM 表面形貌说明 β -CDs 的引入使片层有效地剥离, 并无序地堆砌在一起(图 4(g)). 放大倍数后, 其微晶结构也清晰可见(图 4(g), 插图). TEM 同样也证实了这一结论, 石墨烯纳米片层呈现少层紧密堆砌的褶皱形态, 层间存在一些可见的空隙(图 4(h)). 以上所有结论和 XRD 结果是完全一致的.

从图 5 的石墨、氧化石墨、GO-TDI、GO-TDI-AN 和 GO-TDI-AN-CDs 的拉曼光谱中可以看出, 所有材料的拉曼光谱都有两个特征带: 一个是对应于在六边形网格中的 E_{2g} 模式的 sp^2 杂化的碳原子的 G

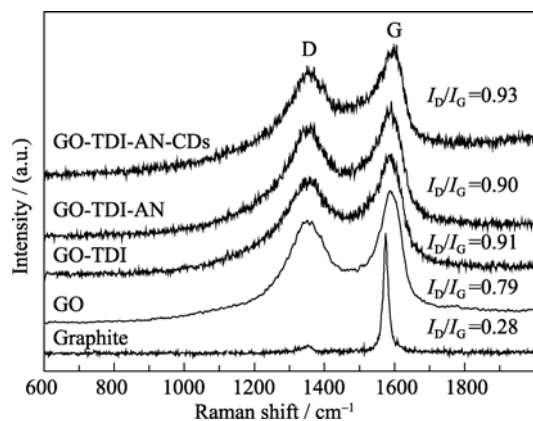


图 5 石墨、氧化石墨、GO-TDI、GO-TDI-AN 和 GO-TDI-AN-CDs 的拉曼光谱, 激发波长为 514 nm

Fig. 5 Raman spectra of graphite, GO, GO-TDI, GO-TDI-AN and GO-TDI-AN-CDs excited at 514 nm

带, 在 1580 cm^{-1} 左右; 另一个是对应于缺陷和不规则碳原子的 sp^3 振动的 D 带, 在 1350 cm^{-1} 左右^[27-28]. 因此, 在形成超分子结构的一系列反应中, 石墨烯的纳米结构并没有发生变化^[29]. 另外, GO 经有机修饰后, D 带和 G 带的相对强度变大, 尤其是引入 CDs 后, GO-TDI-AN-CDs 的 D/G 强度比为最大 ($I_D/I_G=0.93$). 这说明碳材料中无序结构相对于有序的碳晶体结构逐渐增大. 这个结论和红外光谱及合成路线是完全一致的.

2.2 GO-TDI-AN-CDs 和 GO 不同溶剂中的分散性能比较

图 6 为 GO-TDI-AN-CDs 和 GO 不同溶剂中分散的数字照片. 从图可以发现合成的超分子纳米杂化材料可以很好地均匀分散在 DMF、DMSO、乙二醇和乙醇溶剂中, 与 GO 的溶剂分散效果相当. 但其在水中虽可分散, 浓度却相对较低. 原因可能是刚性的 β -CDs 在水中的溶解度较低, 而在 N,N-二甲基甲酰胺(DMF), 二甲基亚砷(DMSO)和乙二醇中却有较高的溶解度^[13]. 这也从侧面验证了石墨烯基超分子杂化体系制备成功.

2.3 氧化石墨、GO-TDI、GO-TDI-AN 和 GO-TDI-AN-CDs 的热稳定性

利用热重分析(TG)技术进一步研究了氧化石墨、 β -CDs、GO-TDI、GO-TDI-AN 和 GO-TDI-AN-CDs 纳米材料的热稳定性能. 如图 7 所示, GO 因为含有大量的含氧基团, 可以吸附少量的水分子. 因此在 200°C 以内, 可以脱除水及 GO 上的功能基团释放出 CO 、 CO_2 和 H_2O 等物质^[24,30]. 可见, GO 是热不稳定的^[16]. 然而, 对于逐步改性的石墨烯衍生物, 从宏观上来看, 在 $50\sim 400^\circ\text{C}$ 的测试范围内, 改性后的中间及最终产物热稳定性都较 GO 有一定程度

的提高, 热失重量明显减小. 这主要归因于有机分子的引入提高了石墨烯纳米片层间的界面相互作用^[24].

GO-TDI 的热稳定性提高主要是由于新生成的酰胺键可以与另一石墨烯纳米片中的醚氧键形成更强的氢键; 而 GO-TDI-AN 的热稳定性提高主要是苯胺的引入使体系中增加了 π - π 相互作用. 含有多羟基的 β -CDs 引入进一步增加了体系中氢键的数量, 并借此增大了片层间界面相互作用, 提高了热稳定性.

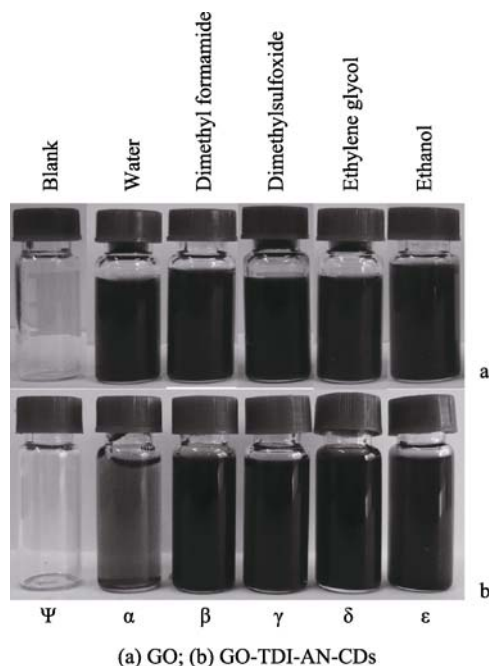


图 6 GO-TDI-AN-CDs 和 GO 在不同有机溶剂中的分散数码相机照片(超声时间 1 h, 室温)

Fig. 6 Digital pictures of GO-TDI-AN-CDs and GO dispersed in different solvents through bath ultrasonication (1 h, r.t.) (Ψ) Empty bottle as a comparison; (α) Water; (β) DMF; (γ) DMSO; (δ) Ethylene glycol; (ϵ) Ethanol

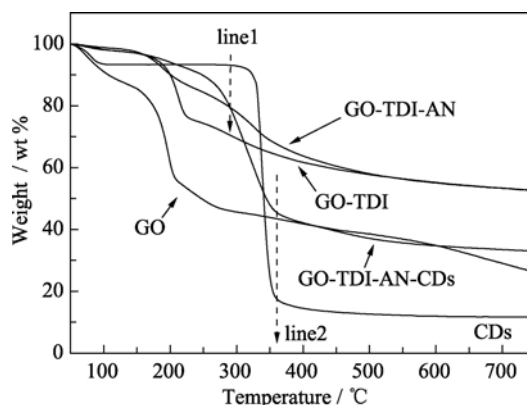


图 7 氧化石墨、 β -CDs、GO-TDI、GO-TDI-AN 和 GO-TDI-AN-CDs 的 TGA 曲线

Fig. 7 TG curves of GO, β -CDs, GO-TDI, GO-TDI-AN and GO-TDI-AN-CDs

与此同时,可以发现在温度为 289℃时(line 1), GO-TDI-AN-CDs 的热降解速率开始大于 GO-TDI-AN,这主要是由于 CDs 开始分解.而在温度为 360℃时(line 2), β -CDs 基本热分解完毕,从该温度开始, GO-TDI-AN-CDs 的 TGA 曲线趋势开始与 GO-TDI-AN 一致.这些实验结果与 FT-IR、XRD、SEM 和 TEM 的结论是完全一致的.

3 结论

运用有机合成手段及超分子自组装技术成功制备了氧化石墨烯基超分子杂化材料.该材料的表面由于负载了含有多羟基的环糊精,所以溶剂分散性能与氧化石墨烯几乎相同.同时,在氧化石墨烯上逐级引入的有机分子,增加了纳米片层间的界面相互作用,使衍生物的热稳定性比 GO 有明显提高.实验合成的石墨烯基超分子杂化纳米材料对于发展性能可控的新型有机-无机杂化复合材料具有一定实践意义及理论价值.

致谢:衷心感谢汪信教授及软化学与功能材料教育部重点实验室对本研究的支持与帮助!

参考文献:

- [1] Liu J, Chen G, Jiang M. Supramolecular hybrid hydrogels from noncovalently functionalized fraphene with block copolymers. *Macromolecules*, 2011, **44**(19): 7682–7691.
- [2] Allen M J, Tung V C, Kaner R B. Honeycomb carbon: a review of graphene. *Chem. Rev.*, 2010, **110**(1): 132–145.
- [3] R  mmeli M H, Rocha C G, Ortmann F, *et al.* Graphene: piecing it together. *Adv. Mater.*, 2011, **23**(39): 4471–4490.
- [4] Huang Y, Chen Y S. Functionalization of graphene and their applications. *Sci. China. Chem.*, 2009, **39**(9): 887–896.
- [5] Dreyer D R, Park S, Bielawski C W, *et al.* The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**(1): 228–240.
- [6] Alzari V, Nuvoli D, Scognamiglio S, *et al.* Graphene-containing thermoresponsive nanocomposite hydrogels of poly (N-isopropylacrylamide) prepared by frontal polymerization. *J. Mater. Chem.*, 2011, **21** (24): 8727–8733.
- [7] Hummers W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80**: 1339.
- [8] He H. A new structural model for graphite oxide. *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **287**(1/2): 53–56.
- [9] Lerf A, He H, Forster M, *et al.* Structure of graphite oxide revisited. *J. Phys. Chem. B.*, 1998, **102**(23): 4477–4482.
- [10] Ogoshi T, Ichihara Y, Yamagishi T, *et al.* Supramolecular polymer networks from hybrid between graphene oxide and per-6-amino- β -cyclodextrin. *Chem. Commun.*, 2010, **46**(33): 6087–6089.
- [11] Li W, Tang X Z, Zhang H B, *et al.* Simultaneous surface functionalization and reduction of graphene oxide with octadecylamine for electrically conductive polystyrene composites. *Carbon*, 2011, **49**(14): 4724–4730.
- [12] YUAN Xiao-Ya. Progress in preparation of graphene. *Journal Inorganic Materials*, 2011, **26**(6): 561–570.
- [13] 金征宇, 徐学明, 陈寒青, 等. 环糊精化学-制备与应用. 北京: 化学工业出版社, 2009: 1–30.
- [14] Chen Y, Li F, Liu B W, *et al.* Thermodynamic Origin of selective binding of β -cyclodextrin derivatives with chiral chromophoric substituents toward steroids. *J. Phys. Chem. B*, 2010, **114**(49): 16147–16155.
- [15] Shen Z, Ma J, Liu Y, *et al.* β -cyclodextrin-immobilized (4S)-phenoxy-(S)-proline as a catalyst for direct asymmetric aldol reactions. *Chirality*, 2005, **17**(9): 556–558.
- [16] Kim H, Abdala A A, Macosko C W. Graphene/polymer nanocomposites. *Macromolecules*, 2010, **43** (16): 6515–6530.
- [17] Kovtyukhova N I, Ollivier P J, Martin B R, *et al.* Layer-by-layer assembly of ultrathin composite films from micron-sized graphite oxide sheets and polycations. *Chem. Mater.*, 1999, **11**: 771–778.
- [18] Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, *et al.* Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 2007, **45**(7): 1558–1565.
- [19] Stankovich S, Piner R, Nguyen S, *et al.* Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets. *Carbon*, 2006, **44**(15): 3342–3347.
- [20] Ma W S, Zhou J W. Preparation of a dispersible graphene. *Chem. J. Chin. Univ.* 2010, **31**(10): 1982–1986.
- [21] Xu C, Wu X, Zhu J, *et al.* Synthesis of amphiphilic graphite oxide. *Carbon*, 2008, **46**(2): 386–389.
- [22] 谢晶曦, 常俊标, 王旭明. 红外光谱-在有机化学和药物化学中的应用, 修订版. 北京: 科学出版社, 2001: 155–319.
- [23] 宁永成. 有机化合物结构鉴定与有机波谱学, 2 版. 北京: 科学出版社, 2003: 485–498.

- [24] Zhang S P, Xiong P, Yang X J, *et al.* Novel PEG functionalized graphene nanosheets: enhancement of dispersibility and thermal stability. *Nanoscale*, 2011, **3(5)**: 2169–2174.
- [25] Nethravathi C, Rajamathi M. Chemically modified graphene sheets produced by the solvothermal reduction of colloidal dispersions of graphite oxide. *Carbon*, 2008, **46(14)**: 1994–1998.
- [26] Si Y, Samulski E T. Exfoliated graphene separated by platinum nanoparticles. *Chem. Mater.*, 2008, **20(21)**: 6792–6797.
- [27] Ferrari A, Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B*, 2000, **61(20)**: 14095–14107.
- [28] Worsley K A, Ramesh P, Mandal S K, *et al.* Soluble graphene derived from graphite fluoride. *Chem. Phys. Lett.*, 2007, **445(1/2/3)**: 51–56.
- [29] Wang G, Shen X, Wang B, *et al.* Synthesis and characterisation of hydrophilic and organophilic graphene nanosheets. *Carbon*, 2009, **47(5)**: 1359–1364.
- [30] Becerril H A, Mao J, Liu Z, *et al.* Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors. *ACS Nano*, 2008, **2(3)**: 463–470.