Fe₃O₄磁性纳米粒子-氧化石墨烯复合材料的 可控制备及结构与性能表征

张 焱^{1,2} 陈 彪² 杨祖培^{1,*} 张智军^{2,*}

(¹陕西师范大学化学与材料科学学院, 西安 710062; ²中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所, 江苏 苏州 215123)

摘要: 首先利用高温分解法制备了粒径为 18 nm 的 Fe₃O₄ 磁性纳米粒子, 并进行羧基化修饰, 然后与聚乙烯亚胺(PEI)化学修饰的氧化石墨烯进行交联反应, 得到磁功能化的氧化石墨烯(MGO)复合材料. 研究了氧化石墨烯片上的磁性纳米粒子的可控负载及其对复合材料磁性能的影响. 利用透射电子显微镜(TEM), 原子力显微镜(AFM), X 射线衍射(XRD), 傅里叶变换红外(FT-IR)光谱, 热重分析(TGA), 振荡样品磁强计(VSM)等手段对 MGO 复合材料的形貌、结构和磁性能进行了表征. 结果表明, 我们发展的 MGO 复合材料的制备方法具有简单、可控的优点, 所制备的 MGO 复合材料具有较高的超顺磁性. 该类磁性氧化石墨烯复合材料有望在磁靶向药物、基因输运、磁共振造影以及磁介导的生物分离和去除环境污染物等领域获得广泛的应用.

关键词: 氧化石墨烯; Fe₃O₄ 磁性纳米粒子; 复合材料; 可控制备; 表征

中图分类号: O641

Controlled Synthesis and Characterization of the Structure and Property of Fe₃O₄ Nanoparticle-Graphene Oxide Composites

ZHANG Yi^{1,2} CHEN Biao² YANG Zu-Pei^{1,*} ZHANG Zhi-Jun^{2,*}

(¹School of Chemistry and Materials Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, P. R. China;

²Suzhou Institute of Nano-tech and Nano-bionics, Chinese Academy of Sciences, Suzhou 215123, Jiangsu Province, P. R. China)

Abstract: Fe₃O₄ nanoparticle-graphene oxide (MGO) composites were prepared by chemically binding carboxylic acid-modified Fe₃O₄ nanoparticles to polyethylenimine-functionalized graphene oxide (GO). The structure, morphology, and magnetic properties of the composites were characterized by transmission electron microscopy (TEM), atomic force microscopy (AFM), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA), and vibrating sample magnetometry (VSM). The results show that the Fe₃O₄ nanoparticle content in the MGO composites can be easily controlled by changing the ratio of Fe₃O₄ nanoparticles to GO in the reaction mixture. The MGO composites obtained are superparamagnetic with high saturation magnetization, which can potentially be applied in magnetic targeted drug delivery, gene transport, magnetic resonance imaging, bioseparation, and magnetic guided removal of aromatic contaminants in waste water and in other fields.

Key Words: Graphene oxide; Fe₃O₄ nanoparticle; Composite; Controlled synthesis; Characterization

Received: January 3, 2011; Revised: March 9, 2011; Published on Web: March 31, 2011.

* Corresponding authors. YANG Zu-Pei, Email: yangzp@snnu.edu.cn; Tel: +86-29-85308442. ZHANG Zhi-Jun, Email: zjzhang2007@sinano.ac.cn; Tel: +86-512-62872556.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20873090, 21073224).

国家自然科学基金(20873090, 21073224)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

1 引言

石墨烯是由单层碳原子组成的世界上最薄的二维纳米材料。¹ 其优异的性能, 如较高的机械强度(>1060 GPa), 导热系数($\sim 3000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), 电子迁移率($15000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), 以及比表面积($2600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),² 引起了科学家的广泛关注. 目前石墨烯的制备技术已经较为成熟, 发展了机械剥离,³ 晶体外延生长,⁴ 化学氧化,⁵ 化学气相沉积⁶ 和有机合成⁷ 等多种制备方法. 对石墨烯进行有效的功能化, 赋予其新的性质和功能, 拓展其应用领域, 是当今研究石墨烯材料的热点. 尤其是近年来氧化石墨烯和金属纳米粒子(金, 铂等), 磁性纳米粒子(氧化镍, 氧化钴, 四氧化三铁等)的复合材料的制备以及其在材料、化学、生物医学等领域的应用研究发展迅速.⁸ 磁功能化的氧化石墨烯在众多领域中有着广泛的应用, 比如因其具有光限幅特性, 在保护眼睛和器件免受伤害领域的应用,⁹ 因其具有超顺磁性, 在磁靶向载药领域¹⁰ 和磁共振成像领域¹¹ 等的应用. 磁性纳米粒子-氧化石墨烯复合材料大多是采用原位还原乙酰丙酮合铁而制备的.¹²⁻¹⁴ 陈永胜课题组¹⁰ 通过化学沉淀法制备了磁性纳米粒子-氧化石墨烯复合材料, 俞书宏课题组¹⁵ 通过在聚苯乙烯磺酸钠(PSS)包裹的氧化石墨烯(GO)溶液中高温分解乙酰丙酮合铁来制备磁性纳米粒子-氧化石墨烯复合材料, 使复合材料表面接上了不同含量的磁性纳米粒子, 并研究了其作为磁共振成像造影剂等方面. 最近 Chan 等¹⁶ 通过化学交联法合成了磁性纳米粒子-氧化石墨烯复合材料, 并初步研究了其在去除污水中污染物方面的应用, 但他们采用二氧化硅包覆磁性纳米粒子, 大大降低了复合材料的饱和磁化强度; 我们课题组也采用共价交联的方式制备了磁性纳米粒子-氧化石墨烯复合材料,¹⁷ 但未对其可控负载进行更深入的研究. 以上工作大都存一定缺陷, 如复合材料中磁性纳米粒子的粒径分布不均, 复合材料的饱和磁化强度低, 在氧化石墨烯上的负载率不能有效控制等. 这些都限制了磁性纳米粒子-氧化石墨烯复合材料在不同领域的广泛应用.

针对以上问题, 我们发展了一种利用组装技术制备磁性纳米颗粒-氧化石墨烯复合材料的方法. 首先我们利用成熟的高温分解法获得单分散性好, 粒径可控的油溶性 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒, 并通过配体交换, 使其转化为带有羧基的水溶性磁性纳米粒子(记为 Fe_3O_4 -DMSA). 同时将聚乙烯亚胺(PEI)共价交联

到氧化石墨烯上, 得到 GO-PEI. 最后通过控制反应中 GO-PEI 和 Fe_3O_4 -DMSA 的比例制备了不同负载率的磁性纳米粒子-氧化石墨烯复合材料. 并对复合材料的结构、形貌和性能进行了表征.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

聚乙烯亚胺(相对分子质量为 25000), 乙酰丙酮合铁($\text{Fe}(\text{acac})_3$, 97%), 油胺(90%), 二苯醚(99%), 二巯基丁二酸(DMSA, 98%)及乙基二甲基胺丙基碳化二亚胺(EDAC, >99%), 均购于 Sigma-Aldrich 公司(美国). 硫酸, 过硫酸钾, 五氧化二磷, 高锰酸钾, 无水乙醇, 环己烷, 二氯甲烷, 乙酸乙酯, 甲苯, 油酸, 石墨(化学纯或者分析纯), 均购于国药集团化学试剂有限公司. 二甲基亚砜(DMSO, >99.9%, 生工).

Fe_3O_4 纳米粒子、氧化石墨烯和复合材料形貌是利用美国 Tecnai (G2F20 S-Twin 200 kV) 型透射电子显微镜(TEM)和原子力显微镜(AFM) (Veeco Dimension 3100) 进行表征. 磁性纳米粒子的结构是利用 X 射线衍射(XRD) (Bruker D8 Advance) 进行分析. 复合材料中磁性纳米粒子的负载量采用热重分析仪(TG-DTA 6200, 升温速率为 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) 测定. 氧化石墨烯和复合材料的结构采用傅里叶变换红外(FT-IR) 光谱仪(美国 Pekin-Elmer, Spectrum One) 进行表征. 磁性纳米粒子和复合材料的磁性使用振荡样品磁强计(VSM) 磁性测量系统(Lakeshore 7307) 进行测量.

2.2 氨基化氧化石墨烯(GO-PEI)的制备

氧化石墨烯的制备参照我们以前的工作.¹¹ 具体方法: 100 mL 的氧化石墨烯稀($1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) 加入 5 g 氢氧化钠和 5 g 氯酸钠超声 2 h, 透析, 得到表面羧基化的氧化石墨烯. 在 25 mL 的羧基化的氧化石墨烯($1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) 中加入 25 mL 的 PEI ($0.1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) 及 20 mg 的 EDAC 搅拌 24 h, 透析, 得到在常温下稳定的 PEI 修饰的氧化石墨烯(记为 GO-PEI).

2.3 Fe_3O_4 -DMSA 的制备

采用高温分解法¹⁸ 制备了粒径为 18 nm 的 Fe_3O_4 纳米粒子. 具体方法为: 将乙酰丙酮合铁(3 mmol), 油胺(20 mL) 和二苯醚(10 mL) 加入 100 mL 的三颈瓶中混合, 在氮气保护下进行反应. 磁力搅拌升温至 110°C 保温 2 h, 再升温至 280°C 回流反应 1 h. 室温冷却产物, 加入 20 mL 乙醇沉淀, 离心. 在沉淀物中加入环己烷(20 mL), 油酸($\sim 0.05 \text{ mL}$), 油

胺(~0.05 mL), 超声使其分散均匀. 离心(8000 r·min⁻¹) 30 min, 弃上清, 保留沉淀, 在其中分别加入环己烷(20 mL), 油酸(~0.05 mL), 油胺(~0.05 mL), 超声使其分散. 再离心(6000 r·min⁻¹) 30 min, 获得油溶性的Fe₃O₄纳米粒子.

用DMSA进行表面修饰. 具体方法为: 20 mg的油溶性Fe₃O₄纳米粒子溶解在2 mL甲苯中. 20 mg DMSA溶解在2 mL DMSO中, 然后加入到Fe₃O₄纳米粒子的甲苯溶液中, 在25 °C下搅拌12 h. 反应结束后, 在溶液中加入乙酸乙酯, 沉淀用磁铁收集, 重复2~3次, 再用超纯水清洗3次, 最后溶解在2 mL的水中. 用很稀的氢氧化钠水溶液调节其pH值在7~8之间, 即得到了水溶性很好的表面羧基化的磁性纳米粒子(Fe₃O₄-DMSA).¹⁹

2.4 MGO系列复合材料的合成

在EDAC存在下, 利用GO-PEI上的氨基与Fe₃O₄-DMSA上的羧基进行交联反应, 制备MGO复合材料. 具体方法为: 在含有10 mL的GO-PEI(~0.3 mg·mL⁻¹)圆底烧瓶中, 加入1.5 mL Fe₃O₄-DMSA水溶液(~0.8 mg·mL⁻¹)及0.8 mL的EDAC(25 mmol·mL⁻¹), 在室温搅拌下, 反应48 h. 反应结束后, 用磁铁富集所获得的产物, 用超纯水清洗三次, 除去溶液中未反应的EDAC, 得到了磁功能化的氧化石墨烯复合材料, 记为MGO-1.

同样, GO-PEI用量不变, 将Fe₃O₄-DMSA的用量改变为4和7 mL, 得到Fe₃O₄纳米粒子含量不同的MGO复合材料, 分别记为MGO-2和MGO-3.

3 结果和讨论

3.1 MGO系列复合材料的合成

图1为Fe₃O₄纳米粒子-氧化石墨烯复合材料的制备示意图. 在我们的技术路线中, 首先通过配体交换使高温分解法制备的油溶性的Fe₃O₄纳米粒子转化为表面带有羧基官能团的Fe₃O₄-DMSA, 以便下一步与GO-PEI的氨基共价交联. 采用Hummers和Offeman方法²⁰得到表面和边缘带有羧基、羟基和环氧基等基团的氧化石墨烯(GO); 再用PEI共价交联GO, 得到了表面带有氨基的氧化石墨烯材料(GO-PEI). 最后用EDAC交联Fe₃O₄-DMSA与GO-PEI, 得到了磁性纳米粒子-氧化石墨烯复合材料(MGO). 我们所设计的实验路线是分别采用成熟的制备方法合成磁性纳米粒子和氧化石墨烯, 能更有效地控制该两种材料的形貌、尺寸和表面修饰

图1 Fe₃O₄纳米粒子-氧化石墨烯复合材料制备路线示意图

Fig.1 Schematic synthesis diagram of Fe₃O₄ nanoparticle-GO composites

DMSA: meso-2,3-dimercaptosuccinic acid; NPs: nanoparticles; PEI: polyethylene imine; EDAC: 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide hydrochloride; GO: graphene oxide

等. 更重要的一点, 通过改变反应混合物中Fe₃O₄纳米粒子与GO-PEI的比例, 获得了磁性可控的MGO复合材料. 在我们的实验中, Fe₃O₄纳米粒子与GO-PEI之间通过酰胺键键合, 具有很好的化学和热稳定性. 我们的结果还表明, Fe₃O₄-DMSA和GO-PEI具有良好的水溶性, 其化学交联后所得到的磁性氧化石墨烯复合材料在水溶液也表现出良好的胶体稳定性. 因此, 我们合成的磁性氧化石墨烯复合材料所具备的以上特点有利于其在生物医学, 材料等不同领域的广泛应用.

3.2 磁功能化氧化石墨烯复合材料的形貌和组成分析

图2为GO和GO-PEI的AFM图. 由图2可知, 制备的GO尺寸在几十纳米到几百个纳米, 厚度约为1.379 nm, 表明所制备的氧化石墨烯基本上为单层, 也可能存在一些双层;²⁰理论上石墨烯的厚度为0.34 nm, 而氧化石墨烯表面含有很多含氧基团, 导致其厚度增加. GO-PEI厚度为3.408 nm, 这是由于PEI可以修饰氧化石墨烯片的两面导致其厚度显著

图2 GO和GO-PEI的AFM图

Fig.2 AFM images of GO and GO-PEI sheets

增加.

利用 TEM 和 XRD 对所制备的磁性纳米粒子以及其与氧化石墨烯的复合物进行了形貌、尺寸和结构的表征. 图 3A 为 Fe_3O_4 纳米粒子 TEM 图, TEM 结果表明, 我们所制备的油溶性磁性纳米粒子单分散性较好, 粒径约为 18 nm. 图 3B 为 Fe_3O_4 纳米粒子的 XRD 图谱. 图 3B 中的 6 个特征峰 ($2\theta=30.4^\circ$, 35.7° , 43.4° , 53.4° , 57.4° , 62.7°) 分别对应立方相 Fe_3O_4 的 (220), (311), (400), (422), (511), (440) 晶面, 表明磁性物质为纯 Fe_3O_4 .²¹

图 4 为氧化石墨烯负载不同含量 Fe_3O_4 纳米粒子的 TEM 图. 从图中可以看出, Fe_3O_4 纳米粒子均能很好地组装在 GO 片上形成复合材料. 从 TEM 图中很明显地看出改变氧化石墨烯与 Fe_3O_4 纳米粒子的比例, 导致 Fe_3O_4 纳米粒子吸附在 GO 上含量的变化. 然后我们对这些 Fe_3O_4 纳米粒子-氧化石墨烯复合材料磁学性质进行了研究. MGO 复合材料的磁性能依赖于 Fe_3O_4 纳米粒子的负载量, 当 Fe_3O_4 纳米粒子负载量较高时, 其相应的饱和磁化强度也较高, 反之其负载量较少时, 饱和磁化强度也较低.

Fe_3O_4 纳米粒子较少时, 复合材料的饱和磁化强度较低, 但是氧化石墨烯基面很多空出的位置可以通过 π - π 吸附一些特定的含芳环的分子, 如抗癌药物,¹⁰ 或四环素¹⁷ 等, 实现载药和环境污染吸附去除的目的. 氧化石墨烯表面负载 Fe_3O_4 纳米粒子较多时, 其饱和磁化强度较高, 可以用于磁共振成像¹⁵ 或生物分离. 所以通过控制复合材料上 Fe_3O_4 纳米粒子与氧化石墨烯的不同比例可以极大地扩展其应用领域.

图 5 为磁功能化的氧化石墨烯复合材料在空气气氛下的热重分析图. 第一阶段, 100 – 150°C 时的失重是由于复合材料表面吸附的水分以及一些低温易分解的物质. 第二阶段, 150 – 520°C 时的失重原因是氧化石墨烯上的碳转化为二氧化碳以及氧化石墨烯上部分官能团转化为其相应氧化物气体等形式脱去. 第三阶段, 520°C 以后的剩余物则主要是不易分解的 Fe_2O_3 纳米粒子. 由于 Fe_3O_4 纳米粒子在空气中易氧化, 形成 Fe_2O_3 纳米粒子, 会使其增重 $\sim 12\%$. 考虑该因素后, 从 TGA 图中计算出该系列复合材料中 Fe_3O_4 磁性纳米粒子的相对含量, 复合材料 MGO-1, MGO-2, MGO-3 中磁性纳米粒子的相对

图 3 Fe_3O_4 纳米粒子的 (A) TEM 图和 (B) XRD 图谱

Fig.3 (A) TEM image and (B) XRD pattern of the as-prepared Fe_3O_4 nanoparticles

图 4 Fe_3O_4 纳米粒子-氧化石墨烯 (MGO) 复合材料的 TEM 图

Fig.4 TEM images of Fe_3O_4 nanoparticle-GO (MGO) composites with different Fe_3O_4 nanoparticle loading rates (A) MGO-1, (B) MGO-2, (C) MGO-3

图5 MGO-1, MGO-2, MGO-3 复合材料的热重分析曲线
Fig.5 TGA curves of MGO-1, MGO-2, MGO-3 composites

含量分别为: 23.5%, 43.3%, 54.1%. 从TGA结果得到的 Fe_3O_4 含量的变化与TEM和VSM结果相一致.

3.3 GO-PEI和MGO-3复合材料的红外分析

为了表征 Fe_3O_4 纳米粒子-氧化石墨烯的化学结构, 我们对GO-PEI, MGO复合材料进行了红外光谱分析. 图6为GO-PEI和MGO-3的FT-IR光谱. GO-PEI和MGO-3样品在 3435 cm^{-1} 处的吸收峰归属于氧化石墨烯上吸附水分子的O—H, 以及PEI的N—H的伸缩振动. GO-PEI, MGO-3在 2854 cm^{-1} 处的吸收峰归属于PEI亚甲基的伸缩振动. 在图中还可以明显看出GO-PEI和MGO-3在 1636 cm^{-1} 的吸收峰为酰胺键的C=O伸缩振动. 在 1114 cm^{-1} 处的红外吸收峰归属于C—O的伸缩振动.²²⁻²⁴与原始的GO-PEI的红外光谱比较, MGO-3在 617 cm^{-1} 处较强的吸收峰属于Fe—O键的伸缩振动,^{25,26}表明 Fe_3O_4 纳米粒子与氧化石墨烯形成了复合物.

3.4 Fe_3O_4 和MGO复合材料的磁性能

我们通过改变 Fe_3O_4 纳米粒子在氧化石墨烯上的负载量获得了一系列磁功能化的氧化石墨烯复合材料. 利用VSM磁性测量系统测定了 Fe_3O_4 纳米

图6 GO-PEI和MGO-3的傅里叶变换红外光谱
Fig.6 FT-IR spectra of GO-PEI and MGO-3

图7 (A) MGO-1, (B) MGO-2, (C) MGO-3 复合材料及 (D) Fe_3O_4 纳米粒子的磁滞回线
Fig.7 Magnetic hysteresis loops of (A) MGO-1, (B) MGO-2, (C) MGO-3 composites and (D) Fe_3O_4 nanoparticles

粒子以及MGO复合材料的磁滞回线(图7). 如图7所示, 磁滞回线呈现典型的S型, 剩余磁化强度趋于0, 表明 Fe_3O_4 纳米粒子和MGO系列复合材料为超顺磁物质. 我们所制备的 18 nm Fe_3O_4 纳米粒子的饱和磁化强度为 $41.3\text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$, 比其体相材料的 $92\text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 显著减少,²⁵这主要是由于 Fe_3O_4 纳米颗粒较小的缘故,²⁶且表面有机配体的修饰等造成的. MGO系列复合材料的饱和磁化强度因 Fe_3O_4 纳米颗粒含量而改变, 分别为 $7.8, 11.1, 15.6\text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$. 这样制备的不同含量的磁性氧化石墨烯复合材料可以分别在磁共振成像, 磁靶向载药, 磁分离等方面获得广泛应用.

4 结 论

通过化学交联的方法制备了 Fe_3O_4 纳米粒子-氧化石墨烯复合材料. 利用TEM、XRD、AFM、TGA、FT-IR、VSM等手段表征了其形貌、结构、组成以及磁学性质. 实验结果表明, 利用我们的制备方法, 可以很好地控制磁性氧化石墨烯复合材料中 Fe_3O_4 磁性纳米粒子粒径, 粒径分布, 以及其负载率. 我们所制备的磁性氧化石墨烯复合材料具有较好的超顺磁性. 这些磁功能化石墨烯复合材料将在磁靶向载药, 生物分离, 磁共振成像, 以及在去除污水中稠环污染物等领域获得广泛的应用.

References

- (1) Geim, A. K.; Novoselov, K. S. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183.
- (2) Shen, J. F.; Hu, Y. Z.; Shi, M.; Li, N.; Ma, H. W.; Ye, M. X. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 1498.
- (3) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.;

- Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. *Science* **2004**, *306*, 666.
- (4) Berger, C.; Song, Z. M.; Li, T. B.; Li, X. B.; Ogbazghi, A. Y.; Feng, R.; Dai, Z. T.; Marchenkov, A. N.; Conrad, E. H. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 19912.
- (5) Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Dommett, G. H. B.; Kohlhaas, K. M.; Zimney, E. J.; Stach, E. A.; Piner, R. D.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. *Nature* **2006**, *442*, 282.
- (6) Di, C. A.; Wei, D. C.; Yu, G.; Liu, Y. Q.; Guo, Y. L.; Zhu, D. B. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3289.
- (7) Wu, J. S.; Pisula, W.; Mullen, K. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 718.
- (8) Huang, J.; Zhang, L. M.; Chen, B.; Ji, N.; Chen, F. H.; Zhang, Y.; Zhang, Z. J. *Nanoscale* **2010**, *2*, 2733.
- (9) Zhang, X. Y.; Yang, X. Y.; Ma, Y. F.; Huang, Y.; Chen, Y. S. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2010**, *10*, 2984.
- (10) Yang, X. Y.; Zhang, X. Y.; Ma, Y. F.; Huang, Y.; Wangand, Y. S.; Chen, Y. S. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 2710.
- (11) Zhang, L. M.; Xia, J. G.; Zhao, Q. H.; Liu, L. W.; Zhang, Z. J. *Small* **2010**, *6*, 537.
- (12) Si, Y. C.; Samulski, E. T. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 6792.
- (13) Muszynski, R.; Seger, B.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 5263.
- (14) Xu, C.; Wang, X.; Zhu, J. W. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 19841.
- (15) Cong, H. P.; He, J. J.; Lu, Y.; Yu, S. H. *Small* **2010**, *6*, 169.
- (16) He, F.; Fan, J. T.; Ma, D.; Zhang, L. M.; Leung, C. W.; Chan, H. L. *Carbon* **2010**, *48*, 3139.
- (17) Zhang, Y.; Chen, B.; Zhang, L. M.; Huang, J.; Chen, F. H.; Yang, Z. P.; Yao, J. L.; Zhang, Z. J. *Nanoscale*, published online: 07 Feb, **2011**, DOI: 10.1039/C0NR00776E.
- (18) Sun, S. H.; Zeng, H.; Robinson, D. B.; Raoux, S.; Rice, P. M.; Wang, S. X.; Li, G. X. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 273.
- (19) Chen, Z. P.; Zhang, Y.; Xu, K.; Xu, R. Z.; Liu, J. W.; Gu, N. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2008**, *8*, 12.
- (20) Hummers, W.; Offeman, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1339.
- (21) Zhu, C. X.; Peng, D. F. *Speciality Petrochemicals* **2010**, *27*, 57.
- (21) Paredes, J. I.; Villar-Rodil, S.; Solis-Fernandez, P.; Martinez-Alonso, A.; Tascon, J. M. D. *Langmuir* **2009**, *25*, 5957.
- (22) Bourlinos, A. B.; Gournis, D.; Petridis, D.; Szabo, T.; Szeri, A.; Dekany, I. *Langmuir* **2003**, *19*, 6050.
- (23) Stankovich, S. S.; Piner, R. D.; Nguyen, S. B. T.; Ruoff, R. S. *Carbon* **2006**, *44*, 3342.
- (24) Chin, S. F.; Iyer, K. S.; Raston, C. L. *Lab. Chip.* **2008**, *8*, 439.
- (25) Rocchiccioli-Deltche, C.; Franck, R.; Cabuil, V.; Massart, R. *J. Chem. Res.* **1987**, *5*, 126.
- (26) Popplewell, J.; Sakhnini, L. *J. Magn. Mater.* **1995**, *142*, 72.