

牛奶碳量子点的制备与梯度萃取分离 ——科研转化的综合化学实验

王薇^{1,3}, 韩帅⁴, 唐晓亮^{1,2}, 郭礼荣¹, 唐瑜^{1,2,*}

¹ 兰州大学化学化工学院, 兰州 730000

² 甘肃省有色金属化学与资源利用重点实验室, 兰州 730000

³ 化学国家级实验教学示范中心(兰州大学), 兰州 730000

⁴ 河北工程大学材料科学与工程学院, 河北 邯郸 056000

摘要: 本实验以生物质资源牛奶为前驱体构筑碳量子点, 利用梯度萃取法对碳量子点进行分离, 并研究碳量子点表面极性与发光性能间的关系。本实验旨在使学生掌握纳米材料的水热合成方法、形貌表征手段、多种分析仪器的原理、操作和数据分析方法, 在掌握基础理论和实验技能的同时, 培养综合科研能力, 拓宽知识面, 提升运用相关知识解决实际问题的综合能力。

关键词: 创新综合实验; 牛奶碳量子点; 梯度萃取; 荧光性质

中图分类号: G64; O6

Preparation and Gradient Separation of Milk-Derived Carbon Quantum Dots: A Research-Based Comprehensive Experiment

Wei Wang^{1,3}, Shuai Han⁴, Xiaoliang Tang^{1,2}, Lirong Guo¹, Yu Tang^{1,2,*}

¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China.

² Key Laboratory of Nonferrous Metals Chemistry and Resources Utilization of Gansu Province, Lanzhou 730000, China.

³ National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (Lanzhou University), Lanzhou 730000, China.

⁴ College of Materials Science and Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056000, Hebei Province, China.

Abstract: This experiment elucidates a simple method for preparing and separating carbon quantum dots (CQDs), which were fabricated directly by using biological active substance of milk as the precursor and separated by adopting a new strategy of 'gradient extraction'. Furthermore, the relationship between the surface polarity of CQDs and their photoluminescence property are investigated. The aim of this experiment is to master hydrothermal synthesis and morphology characterization of nanomaterials, the principles and operations of analytical instruments including transmission electron microscopy (TEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and the data treatment methods. The purpose of the experiment is to cultivate students' general scientific research abilities, expand their scope of knowledge, and improve comprehensive capabilities for resolving practical problems by using related knowledge, in addition to mastering basic knowledge and laboratory skills.

Key Words: Innovative and comprehensive experiment; Milk-derived carbon quantum dots; Gradient extraction; Fluorescence property

收稿: 2020-05-06; 录用: 2020-05-22; 网络发表: 2020-06-10

*通讯作者, Email: tangyu@lzu.edu.cn

基金资助: 兰州大学主干基础课无机化学教学团队建设基金(2015年); 甘肃省教育厅 2019–2020 年甘肃省高等学校教学质量与教学改革工程项目教学成果培育项目; 兰州大学教学研究项目(2018年)

实验教学在化学专业学生的应用与创新能力培养中有重要作用。综合化学实验是为高年级本科生开设的实践环节,实验内容要求具有设计性和创新性^[1-3]。将本校教师的前沿研究项目引入本科教学,将最新科研成果转化为综合化学实验,能够训练学生的设计能力,强化学生的综合分析和判断能力,提升学生的科研水平,为进一步走进科研与工作岗位奠定了基石。

碳量子点(Carbon quantum dots, CQDs)是一种新型荧光纳米材料,通常是小于10 nm的离散准球形粒子,其组成的碳原子以 sp^2 杂化为主,粒子表面含有大量的—OH、—COOH、—NH₂等基团。碳量子点具有良好的发光性能与小尺寸特性,同时兼具生物低毒性及环境友好等性质,在细胞成像、生化分析检测和光电器件等领域有重要的应用价值^[4-6]。研究表明,碳量子点的表面态对理化特性有重要影响,对碳量子点进行有效的分离与纯化,有助于学生探讨表面态分布与激发依赖荧光特性之间的关系^[7]。我们将本校教师的前沿科研工作转化为综合实验^[8,9],采用日常生活中常见的牛奶为前驱体,利用水热还原法制备碳量子点,合成方法经济环保、操作简单^[10]。碳量子点表面的极性大小会影响其光致发光性能,为此设计利用梯度萃取法对牛奶碳量子点进行分离,深入探讨量子点的表面态与光物理性质之间的关系,并对相关的发光机理进行探讨。通过该综合实验,可促进学生熟练掌握各种仪器的原理、操作方法和数据分析方法,提升学生运用相关知识解决实际问题的综合能力。

1 实验目的

(1) 掌握水热法合成功能材料的基本方法。

(2) 掌握傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)、紫外可见吸收光谱仪(UV-Vis)、荧光光谱仪(FL)、X射线光电子能谱(XPS)、透射电子显微镜(TEM)等仪器的原理和使用方法,学习分析物质结构与性质间关系的方法。

(3) 学习实验方案的设计、实施与总结的科研全过程。

(4) 培养学生综合运用知识的能力。

2 实验原料与仪器

2.1 实验原料

牛奶购自内蒙古伊利股份有限公司。

正己烷、四氯化碳、二氯甲烷均为分析纯。

2.2 仪器与设备

(1) JEM-1200 EX/S透射电子显微镜(JEOL公司,日本),电压200 kV。

(2) Nicolet 360 FT-IR红外光谱仪(Nicolet公司,美国),KBr压片,40–4000 cm^{-1} 摄谱。

(3) Edinburgh Instrument FLS-920型瞬态和稳态荧光光谱仪(Edinburgh Instruments公司,英国)。

(4) Shimadzu X射线光电子能谱分析仪(岛津公司,日本)。

(5) 雷磁pHS-3C型酸度计(上海仪电科学仪器股份有限公司,中国)。

(6) Perkin-Elmer Lambda 950紫外-可见光谱仪(PERKINELMER公司,美国)。

3 实验部分

3.1 水热合成法制备碳量子点

将5 mL牛奶用去离子水稀释至30 mL,转移至50 mL高压反应釜中,180 °C反应12 h后以转速11000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心5 min,弃去灰黑色沉淀,用0.22 μm 滤膜过滤淡黄色上清液,得到碳量子点(记为CQDs)水溶液,稀释至50 mL,备用。

3.2 溶剂萃取法分离碳量子点

分别采用正己烷(溶剂极性参数 E_T ^[11]: 30.9)、四氯化碳(溶剂极性参数 E_T ^[11]: 32.5)、四氯化碳/二氯甲烷混合溶剂($V/V = 3:2$)、二氯甲烷(溶剂极性参数 E_T ^[11]: 41.1)萃取碳量子点溶液,用旋转蒸

发仪将有机溶剂蒸干后真空干燥，得到的产品依次标记为CQDs-a、CQDs-b、CQDs-c、CQDs-d。

3.3 碳量子点的合成与梯度萃取分离讨论

牛奶富含多种营养成分，是一种水溶性良好的优质碳源，含有丰富的蛋白质和脂肪，同时富含微量营养素，为掺杂碳量子点提供了低价、丰富的来源。水热法是合成碳量子点最广泛的方法，合成的碳量子点荧光量子产率高、光稳定性优良。本文采用一步水热法用牛奶合成绿色荧光碳量子点。

碳量子点表面富含大量的极性基团，根据极性强弱利用梯度萃取法对碳量子点进行分离。选择溶剂时需考虑以下因素：(1) 溶剂分子无苯环结构。苯环可能与碳量子点表面的苯环发生 π - π 堆积作用，影响梯度萃取的效果；(2) 溶剂分子中无O、N等原子。N、O原子可能与碳量子点表面产生氢键，影响XPS测试结果；(3) 溶剂低毒性。

萃取中混合溶剂四氯化碳与二氯甲烷体积比为3:2，是优化实验得到的最佳配比。

4 碳量子点的形貌与表面化学分析表征

4.1 碳量子点的TEM分析

通过图1的TEM图像与粒径分布图可以看出，碳量子点CQDs的粒径主要分布在2–5 nm。高分辨率TEM显示其晶格条纹(0.206 nm)与石墨烯的<102>晶面吻合，表明碳量子点的石墨化程度高^[12]。

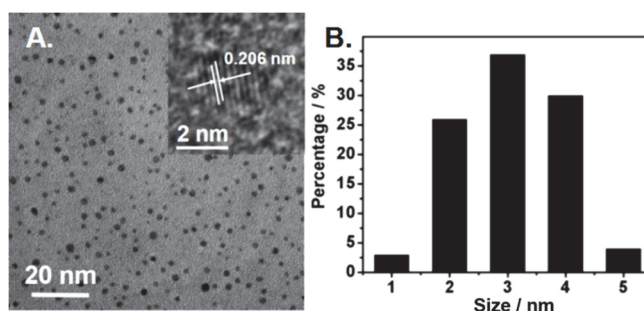


图1 CQDs的TEM图片(A)与粒径分布图(B)

图A中插图：高分辨TEM

CQDs-a、CQDs-b、CQDs-c和CQDs-d的粒径分布(表1)显示四份样品的平均粒径分别为3.0、3.3、3.3和3.3 nm，均为球形颗粒状，单分散性较好。但粒径差异不明显，这是由于梯度萃取法是按照表面极性的差异性进行分离，故分离出的碳量子点在粒径与形貌上差异不大。

表1 四种萃取碳量子点的粒径分布比(%)

粒径区间/nm	粒径分布百分比/%			
	CQDs-a	CQDs-b	CQDs-c	CQDs-d
0.5–1.5	2.6	2.7	2.5	2.6
1.5–2.5	26.3	25.6	26.5	26.3
2.5–3.5	39.1	38.1	37.8	38.0
3.5–4.5	29.4	31.2	31.8	31.6
4.5–5.5	2.6	2.4	2.6	2.5

4.2 碳量子点的红外分析

红外光谱(图 2A)显示，碳量子点CQDs表面O—H与N—H的伸缩振动峰位于 3200–3700 cm^{-1} ，C—H伸缩振动峰位于 2923 和 2850 cm^{-1} ，C=C伸缩振动峰位于 1420 cm^{-1} ，C=O伸缩振动峰位于 1635 cm^{-1} ，N—H弯曲振动峰位于 1570 cm^{-1} ，说明碳量子点表面具有丰富的羰基和羧基^[13]。

随着萃取溶剂极性增加，碳量子点表面极性官能团 O—H/N—H 伸缩振动峰(3200–3700 cm^{-1})和 C=O 伸缩振动峰(1630 cm^{-1})的强度逐渐增强，弱极性 C—H 的伸缩振动峰(2923 和 2850 cm^{-1})、

C=C 伸缩振动峰(1420 cm^{-1})以及 C—O—C 不对称伸缩振动(1100 cm^{-1})的强度逐渐递减(图 2B), 说明碳量子点表面极性随萃取溶剂极性增加而增强。

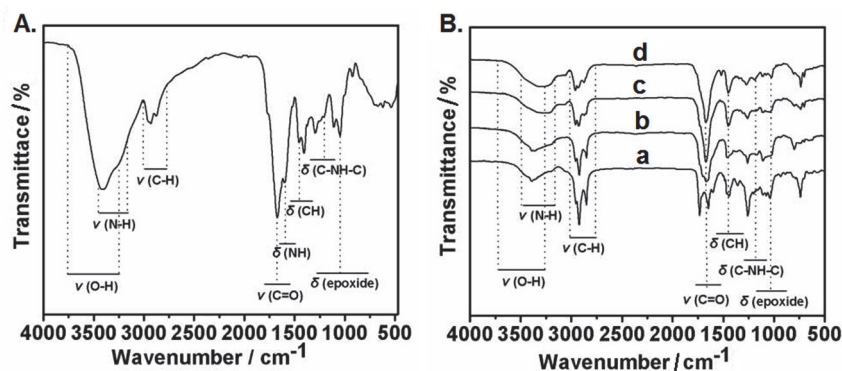


图2 (A) 碳量子点的FTIR谱图; (B) 四种萃取碳量子点的FTIR谱图

a) CQDs-a; b) CQDs-b; c) CQDs-c; d) CQDs-d

4.3 碳量子点的XPS分析

XPS分析结果(表2)表明, 随着萃取溶剂极性增加, 分离得到的碳量子点表面O和N元素的百分含量逐渐增加, C元素的百分含量逐渐减少。

表2 萃取分离碳量子点XPS全谱表面化学构成

样品名称	元素百分含量		
	C/%	N/%	O/%
CQDs-a	89.01	3.37	7.61
CQDs-b	87.94	4.29	7.77
CQDs-c	80.8	8.29	10.91
CQDs-d	77.91	10.65	11.44

高分辨XPS碳谱表明(图3), 碳量子点中的碳原子有C—C/C=C、C—N、C—O与C=N/C=O (284.6 eV 、 285.7 eV 、 286.1 eV 和 287.8 eV)等形式(以CQDs为例), 主要以C—C/C=C形式存在^[14,15]。萃取分离后碳量子点的XPS碳精细谱(表3)显示, 随着萃取溶剂极性增加, 越来越多的 sp^2 碳被羰基或氨基等极性官能团修饰, 碳量子点表面C=O/C=O官能团的含量逐渐增加, 相应C—C/C=C官能团的含量则逐渐减少。

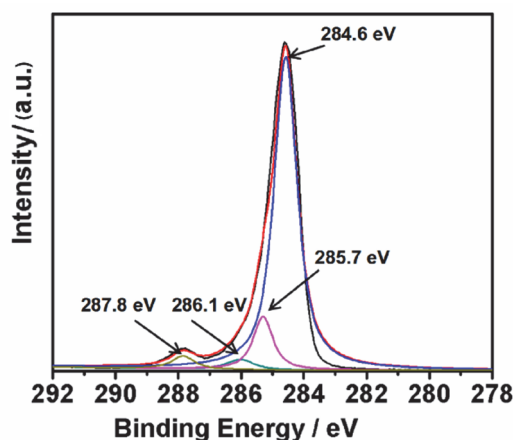


图3 CQDs的高分辨率碳谱

表3 高分辨率XPS碳谱测定的峰位(eV)及碳点表面化学构成(%)

峰归属	峰位/eV	碳点表面化学构成/%			
		CQDs-a	CQDs-b	CQDs-c	CQDs-d
C—C/C=C	284.6	81.1	77.8	75.4	70.5
C—N	285.7	—	14.6	11.3	8.0
C—O	286.1	15.9	3.9	4.0	10.9
C=O/C=N	287.8	3.0	3.6	9.4	12.0

通过上述表征可知,利用梯度萃取法分离牛奶碳量子点时,随着萃取溶剂极性的增加,表面有更多极性官能团的碳量子点被萃取分离出来。

5 碳量子点的光物理性质研究

5.1 碳量子点的紫外-可见吸收

CQDs的吸收光谱(图4)出现在紫外区,来源于C=C键的 $\pi-\pi^*$ 跃迁或C=O键的 $n-\pi^*$ 跃迁^[16]。梯度萃取分离后的碳量子点,吸收峰发生红移且强度越来越大(图5),这是因为碳量子点表面极性官能团作为助色团连接在 sp^2 共轭体系上,使共轭体系的电子云流动性增大, $\pi-\pi^*$ 跃迁的能级差减小所致^[17]。

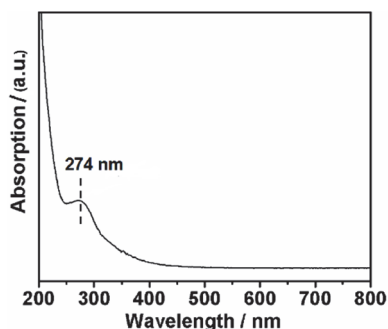


图4 CQDs溶液的紫外-可见吸收光谱

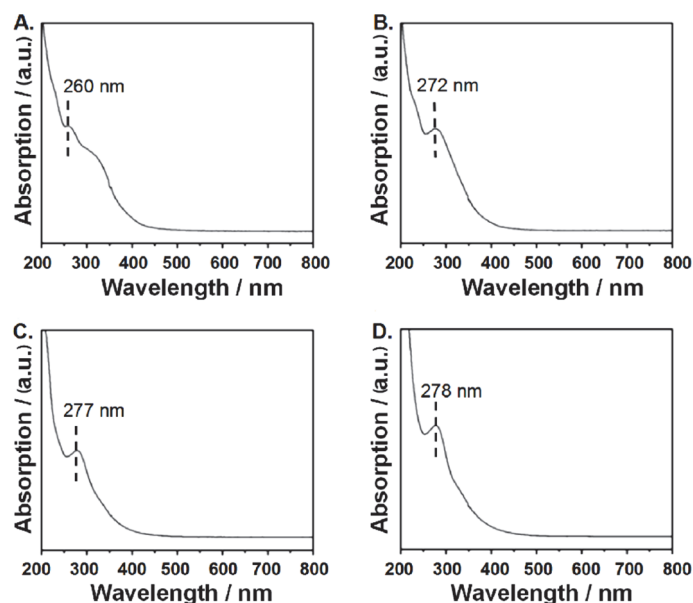


图5 梯度萃取所得四种碳量子点溶液的紫外-可见吸收光谱

A) CQDs-a B) CQDs-b C) CQDs-c D) CQDs-d

5.2 碳量子点的荧光光谱

碳量子点具有独特的激发依赖荧光特性(excitation-dependency), 即随着激发波长的改变, 发射波长随之改变, 因此通过调节激发波长可实现碳量子点的连续全色发射, 为其在多色成像等生物领域的应用提供了可能性^[18]。

用盐酸和氢氧化钠水溶液调节碳量子点溶液的酸碱度, 氯化钾控制溶液体系的离子强度, 在一定的激发条件下监控碳量子点溶液的荧光强度。各碳量子点水溶液的荧光发射峰波长均随着激发波长的增大而发生红移, 即出现了典型的激发依赖荧光特性(图6, 以CQDs为例)。分离后的碳量子点随着表面极性基团的增加, 最佳激发峰与最高发射峰波长均增加(表4), 说明碳量子点表面态分布是影响荧光特性的因素之一。我们推测碳量子点表面的极性官能团会使 $\pi-\pi^*$ 跃迁的能级差减小, 因此随着表面助色团的增加, 碳量子点的吸收光谱和荧光光谱均发生红移^[19]。

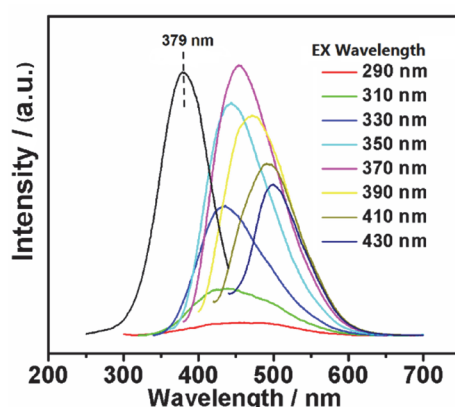


图6 碳量子点CQDs的荧光光谱图

黑线为最高发射峰480 nm对应的激发光谱; 电子版为彩图

表4 碳量子点的荧光性质表

样品名称	$\lambda_{\text{ex,max}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em,max}}/\text{nm}$
CQDs	379	480
CQDs-a	358	438
CQDs-b	363	445
CQDs-c	370	451
CQDs-d	375	460

$\lambda_{\text{ex,max}}$: 最佳激发波长; $\lambda_{\text{em,max}}$: 最强发射波长

5.3 碳量子点表面的电化学性质

为了验证助色团与碳量子点表面能级差之间的关系, 我们使用循环伏安法测试了样品的HOMO-LUMO能级差。采用三电极体系, 以玻碳电极为工作电极, 铂丝作为对电极, 甘汞电极作参比电极, 电解液为 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的KCl水溶液。样品的能级差由下式计算:

$$E(\text{HOMO}) = -e(E_{\text{ox}} + 4.4) \text{ (eV)} \quad (1)$$

$$E(\text{LUMO}) = -e(E_{\text{red}} + 4.4) \text{ (eV)} \quad (2)$$

$$\Delta E = E_{\text{ox}} - E_{\text{red}} \quad (3)$$

$$E_{\text{g}} = -e\Delta E \quad (4)$$

其中 E_{ox} 是碳量子点的氧化电位, E_{red} 是碳量子点的还原电位, E_{g} 是能级差^[20]。通过计算, 可以看出四份萃取碳量子点的能级差随着碳量子点表面极性的增加而逐渐降低(表5), 这与我们的设想相一致。

表5 萃取碳量子点表面能级差

样品名称	E_g/eV	样品名称	E_g/eV
CQDs-a	3.32	CQDs-c	3.23
CQDs-b	3.28	CQDs-d	3.18

5.4 碳量子点表面极性对荧光寿命的影响

在360 nm的激发条件下，测试了碳量子点的荧光寿命，平均寿命可以用如下公式计算得到：

$$\langle \tau \rangle = \frac{\sum A_i \tau_i^2}{\sum A_i \tau_i}$$

A_i 为各指数因子的统计比重， τ_i 为各因子的寿命值。

各碳量子点的荧光衰减曲线(图7，以CQDs为例)经拟合符合三指数衰减关系(表6)，包括一个快速衰减的成分和两个缓慢衰减的组分，这种三指数关系与碳量子点表面的 sp^2 共轭体系间的能量传递有关^[21]。随着萃取溶剂极性增加，分离所得碳量子点的荧光寿命随之变大，推测由于连接助色团较少的能级较高，连接助色团较多的能级较低，随着碳量子点表面极性增加，助色团逐渐增多，共轭体系的能级愈趋复杂化，能量传递的现象也会愈加明显，对应“吸收-传递-发射”会比“吸收-发射”的过程更加复杂^[22]。因此随着碳量子点表面极性增加，碳量子点内部能量传递的现象增强，荧光寿命随之增长。

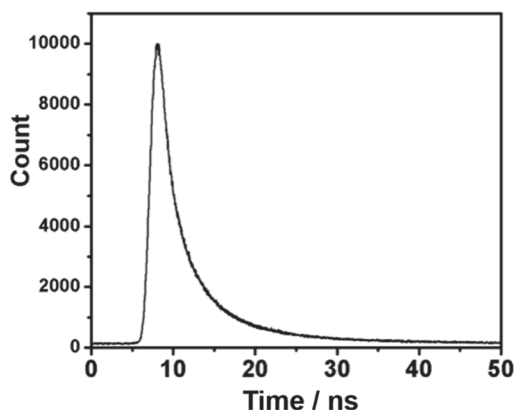


图7 CQDs的荧光衰减曲线

表6 碳量子点的荧光寿命与平均寿命($\lambda_{\text{ex}} = 360 \text{ nm}$)

样品名称	τ_1/ns	τ_2/ns	τ_3/ns	$\langle \tau \rangle/\text{ns}$
CQDs	0.97 (20.47%)	3.70 (50.69%)	12.14 (28.84%)	8.9
CQDs-a	0.51 (19.81%)	3.03 (36.37%)	8.83 (43.83%)	7.28
CQDs-b	0.59 (22.79%)	3.21 (41.12%)	9.41 (36.09%)	7.47
CQDs-c	0.81 (21.66%)	3.47 (51.17%)	11.03 (27.17%)	7.96
CQDs-d	0.90 (22.44%)	3.61 (51.77%)	12.18 (25.79%)	8.67

综上所述，本实验利用水热还原法制备牛奶碳量子点，并基于表面极性的差异，利用梯度萃取法对碳量子点进行了分离。实验通过TEM、XPS、IR对碳量子点进行了形貌分析，结果表明，随着萃取溶剂极性的增加，碳量子点表面极性基团增加，并通过UV-Vis、荧光、电化学性质深入探讨了碳量子点表面化学与其光物理性质之间的关系(图8)。光物理性质研究结果表明，碳量子点的表面极性与其光致发光性质之间存在着密切的关系：随着碳量子点表面极性的增大，碳量子点的吸收光谱、荧光光谱均发生红移，荧光寿命增长。依据表面官能团表征和能级测定的结果，推测该现象与碳量

子点表面和 sp^2 共轭体系连接的助色团数量有关。

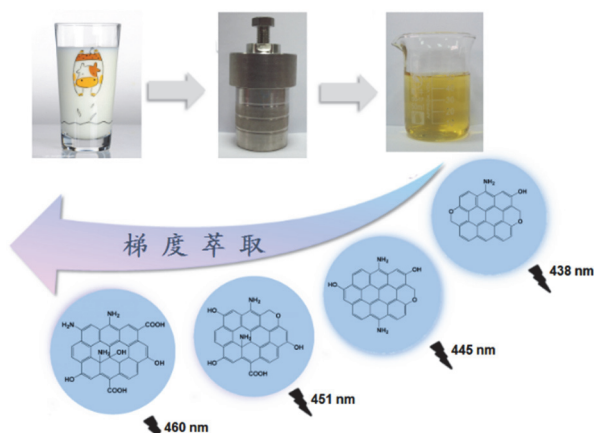


图8 牛奶碳量子点的制备、梯度萃取以及与表面极性相关的光致发光现象

6 实验特点及教学组织运行方式

本实验主题高度接近实际生活，易激发学生的学习兴趣。实验内容综合性强，学科覆盖面广，知识要点多。学生认识和掌握纳米材料独特性能的同时，通过设计实验方案的教学环节，训练学生运用理论知识和实验技术解决科研课题的能力，有利于提升学生的实践操作能力，创新意识和综合运用知识的能力。

本实验为16学时的综合化学实验，每组学生6–8人。实验中采用以学生为主体、教师为主导的教学模式。教师在讲解时运用启发式教学，调动学生的积极性，促进学生深入思考，培养学生的创新意识。

首先学生需要在实验课前进行碳量子点的文献调研，内容包括：

- (1) 什么是量子点？碳量子点的结构与组成是什么？合成方法有哪些？
- (2) 碳量子点的吸收光谱与荧光光谱有哪些特点？其作为荧光传感器的最新研究进展情况。

实验分为两周，每周8学时。第一周学生先提前1天利用1学时配制溶液，并在反应釜中反应。第二天教师讲解实验及仪器原理，学生进行每人15–20分钟的碳点研究进展汇报，约需2学时。随后的实验过程中碳点的过滤与萃取及干燥3学时，形貌与化学表面分析实验3学时。第二周利用3学时测定碳点的紫外光谱、荧光光谱和荧光寿命。根据实验结果并结合形貌分析数据，对萃取结果进行总结，并在此基础上进一步讨论表面态与能级之间的关系，由小组提出验证方法的设计方案，此项环节约1学时。随后的电化学实验3学时。

学生提交的实验报告要求以论文的形式完成，内容包括背景知识介绍与原理、采取的研究方法和技术路线、实验结果与数据分析、实验总结与改进等，以达到考查学生综合实验能力和撰写科技论文能力的教学目标。

7 结语

本实验为前沿科研工作转化成本科教学的综合化学实验。实验内容包括了纳米材料的合成、形貌表征和发光特性的表征与分析。通过该综合型实验课程的开展，可以使学生了解功能材料的研究方法，加强对分析仪器的基本原理和使用方法的理解，掌握多种仪器的常规使用，并进行根据实验结果设计验证方法的科研训练，缩短科研与教学的距离，便于学生在本科期间参与前沿科学研究工作，锻炼学生的实践能力，提升科研能力。

参 考 文 献

- [1] 张树永, 朱亚先, 张建荣. 大学化学, **2018**, 33 (10), 1.
- [2] 陈芳, 朱丽华, 王宏. 大学化学, **2019**, 34 (7), 67.
- [3] 杨桦. 大学化学, **2018**, 33 (10), 79.
- [4] 郭振振, 唐玉国, 孟凡渝, 李力, 杨大威. 中国光学, **2018**, 11 (3), 431.
- [5] 颜范勇, 邹宇, 王猛, 代林枫, 周旭光, 陈莉. 化学进展, **2014**, 26 (1), 61.
- [6] Wang, W.; Cheng, L.; Liu, W. G. *Sci. China Chem.* **2014**, 57, 522.
- [7] Nie, H.; Li, M.; Li, Q.; Liang, S.; Tan, Y.; Sheng, L.; Shi, W.; Zhang, S. X.-A. *Chem. Mater.* **2014**, 26, 3104.
- [8] Han, S.; Zhang, H.; Xie, Y. J.; Liu, L. L.; Shan, C. F.; Li, X. K.; Liu, W. S.; Tang, Y. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, 328, 368.
- [9] 韩帅. 纳米Fe₃O₄、碳点及凹凸棒基多功能纳米复合材料的组装与生物应用(博士学位论文). 兰州: 兰州大学, 2014.
- [10] Liu, S.; Tian, J.; Wang, L.; Zhang, Y. W.; Qin, X. Y.; Luo, Y. L.; Asiri, A. M.; Abdulrahman, A. Y.; Sun, X. P. *Adv. Mater.* **2012**, 24 (15), 2037.
- [11] Christian, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1979**, 18 (2), 98.
- [12] Vinci, J. C.; Colon, L. A. *Anal. Chem.* **2012**, 84 (2), 1178.
- [13] Sahu, S.; Behera, B.; Maiti, T. K.; Mohapatra, S. *Chem. Commun.* **2012**, 48 (70), 8835.
- [14] Wang, Q.; Huang, X.; Long, Y. *Carbon* **2013**, 59, 192.
- [15] Deng, Y. H.; Zhao, D. X.; Chen, X.; Wang, F.; Song, H.; Shen, D. Z. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 5751.
- [16] Li, H. T.; He, X. D.; Liu, Y.; Huang, H.; Lian, S. Y.; Lee, S. T.; Kang, Z. H. *Carbon* **2011**, 49, 605.
- [17] Jin, S. H.; Kim, D. H.; Jun, G. H.; Hong, S. H.; Jeon, S. *ACS Nano* **2013**, 7, 1239.
- [18] 王军丽, 王亚玲, 郑静霞, 于世平, 杨永珍, 刘旭光. 化学进展, **2018**, 30 (8), 1186.
- [19] Ruparelia, J. P.; Chatterjee, A. K.; Duttagupta, S. P.; Mukherji, S. *Acta Biomater.* **2008**, 4, 707.
- [20] Zhu, S. J.; Meng, Q. N.; Wang, L.; Zhang, J. H.; Song, Y. B.; Jin, H.; Zhang, K.; Chen, S. H.; Wang, H. Y.; Yang, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 3953.
- [21] Kwon, W.; Lee, G.; Do, S.; Joo, T.; Rhee, S. W. *Small* **2014**, 10 (3), 506.
- [22] Hola, K.; Bourlino, A. B.; Kozak, O.; Berka, K.; Siskova, K.; Havrdova, M.; Tucek, J.; Safarova, K.; Otyepka, M.; Giannelis, E.; *et al.* *Carbon* **2014**, 70, 279.