

文章编号 1672-6634(2024)04-0057-07

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2024010011

氧化温度对氧化石墨烯结构的影响

徐长安, 胡 洋, 杨卓鸿

(华南农业大学 材料与能源学院、生物基材料与能源教育部重点实验室, 广东 广州 510642)

摘 要 采用高温(90 °C)和低温(40 °C)两种方式对石墨烯材料进行氧化, 制备出了表面含有不同官能团结构的氧化石墨烯(GO)。通过傅里叶红外光谱仪、X 射线衍射仪、拉曼光谱仪、X 射线光电子能谱仪、热重分析仪和扫描电子显微镜等对制备的 GO 的表面官能团、晶体结构、元素含量、耐热性和形貌等进行了表征。结果表明在高温条件下利于 GO 上羧基基团的生成(GO-H), 而低温则利于 GO 上环氧基团的生成(GO-L)。通过不同方式制备的 GO 具有相近的晶体结构, 在 GO-L($I_D/I_G=2.16$)上产生的缺陷高于 GO-H($I_D/I_G=1.41$), 但是 GO-L 的耐热性高于 GO-H。此外, 石墨烯材料被氧化后, 其层间距得到了增加, 由原来的 0.34 nm 增加到了 0.80 nm, 证明 GO-H 和 GO-L 间的作用力得到了有效减弱。该工作为制备不同结构和性能的 GO 材料提供了实验依据和理论基础。

关键词 石墨烯; 氧化石墨烯; 氧化温度; 耐热性; 官能团; 晶体结构

中图分类号 TB332

文献标志码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Influence of Oxidation Temperature on the Structure of Graphene Oxide

XU Changan, HU Yang, YANG Zhuohong

(Key Laboratory for Biobased Materials and Energy of Ministry of Education, School of Materials and Energy, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract Graphene oxide (GO) containing different functional group structures was prepared by oxidation of graphene materials at high temperature (90 °C) and low temperature (40 °C). The functional groups, crystal structure, element content, heat resistance, and morphology of the prepared GO were characterized by Fourier transform infrared spectrometer, X-ray diffractometer, Raman spectrometer, X-ray photoelectron spectrometer, thermogravimetric analysis, and scanning electron microscope. The results showed that the formation of carboxyl groups on GO was favorable at high temperature (GO-H), while the formation of epoxy groups on GO was favorable at low temperature (GO-L). GO prepared by different methods

收稿日期: 2024-01-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(51703067); 广东省自然资源厅项目(GDNRC[2021]47); 广东省科技项目(2022A0505050062, 2022A1515240079)资助

通信作者: 徐长安, 男, 汉族, 博士, 博士后, 研究方向: 复合材料、纳米材料、生物基材料, E-mail: xuchangan@scau.edu.cn; 杨卓鸿, 男, 汉族, 博士, 教授, 湖北省新世纪人才工程和广东省千百十人才培养计划, 研究方向: 涂料、生物基材料, E-mail: yangzhuohong@scau.edu.cn.

had similar crystal structure, and the defects generated on GO-L ($I_D/I_G=2.16$) were higher than those on GO-H ($I_D/I_G=1.41$), but the heat resistance of GO-L was higher than that of GO-H. In addition, after the graphene material was oxidized, the layer spacing was increased from the original 0.34 nm to 0.80 nm, which proved that the interlayer force of GO was effectively weakened. This work provided experimental basis and theoretical basis for preparing GO materials with different structures and properties.

Key words graphene; graphene oxide; oxidation temperature; heat resistance; functional group; crystal structure

0 引言

自 2004 年英国曼彻斯特大学物理学家安德烈·海姆和康斯坦丁·诺沃肖洛夫在实验室成功从石墨中分离出石墨烯以来,人们对石墨烯的研究工作层出不穷。石墨烯是一种由碳原子构成的单层片状二维纳米新材料,因其具有优异的光学、化学、电学和力学性能^[1],使石墨烯材料成为了制备高性能功能材料的理想材料。但是,石墨烯材料间因存在较强的范德华力和 π - π 共轭相互作用,石墨烯材料往往存在较严重的团聚现象,导致石墨烯材料在树脂中的分散性和界面相互作用较差。另外,石墨烯主要由碳原子组成,其结构上缺乏可改性的活性位点,限制了与其它材料的复合应用。

氧化石墨烯(GO)是石墨烯的一种富氧衍生物,在其边缘和面上含有大量的羟基、羧基和环氧等基团,这些含氧官能团为在 GO 上接枝有机和无机分子提供了活性位点^[2],因此,对于 GO 的研究较受科研人员喜爱。GO 具有优异的机械性能、高比表面积、良好的电导率、优异的物理阻隔性能和生物相容性,被广泛应用于电子器件、能源存储、催化剂、生物医药和防腐复合涂料等领域^[3-5]。目前,制备 GO 的方法主要有 Brodie 法、Staudenmaier 法和 Hummers 法^[6],其中 Hummers 法具有高效、适宜短期内大量生产、安全性高和反应过程简单等优点,而颇受欢迎^[7]。由于制备 GO 的方法和处理工艺的不同,导致 GO 存在结构和性能上的差异,GO 基材料性能也不尽相同。选择性地在 GO 上生成特定的官能团对于其与特定活性基团的有效反应具有重要意义,例如:GO 上的羧基可以和羟基类单体发生酯化反应,也可以和氨基类单体反应生成酰胺键;GO 上的环氧基团可以和氨基类单体进行开环反应,也可以和活性酯和酸酐类单体进行化学接枝;GO 上的羟基可以和异氰酸酯进行聚加成反应^[8]等。目前,研究人员多以 Hummers 法制备的 GO 直接作为原料来使用,但很少涉及在不同温度下对 GO 上含氧官能团调控的研究,因此,对不同温度条件下制备不同结构 GO 的研究是必要的。

依据改进的 Hummers 法,采用低温和高温两种条件来对 GO 上的含氧官能团进行调控,制备出了富含羧基和环氧基官能团的两种不同结构的 GO,并采用傅里叶红外光谱、X-射线衍射仪、拉曼光谱、热重分析仪和扫描电子显微镜等多种表征手段,表征了 GO 的结构、基团、耐热性和形貌等,充分证明了不同结构 GO 的成功制备,这为 GO 的结构调控和改性提供了实验依据和理论基础。

1 实验部分

1.1 实验材料

石墨烯粉末(G, 3~4 μm)购于凯纳新碳材料有限公司;硝酸钠(NaNO_3)、浓硫酸(H_2SO_4 , 95.0%~98.0%)、高锰酸钾(KMnO_4)、过氧化氢(H_2O_2 , 30%)和盐酸(HCl , 36.0%~38.0%)购于广州化学试剂厂。

1.2 高温制备氧化石墨烯

将 3 g G、1.5 g NaNO_3 和 69 mL 浓 H_2SO_4 加到冰水浴中的烧瓶中,搅拌 30 min。随后,将 9 g KMnO_4 缓慢加入到剧烈搅拌的烧瓶中,继续在 35 $^\circ\text{C}$ 下搅拌 2 h。待混合物变成棕色糊状后,向混合物中加入 150 mL 的去离子水,继续在 90 $^\circ\text{C}$ 下反应 30 min。反应后,将混合物温度降到室温,将 7.5 mL 的 H_2O_2 和 420 mL 的去离子水加到混合物中。然后,将混合物倒到 900 mL 的去离子水中,继续搅拌 15 min。混合物静置过夜后,除去混合物中的上清液,并用 HCl 和去离子的水溶液(体积比 1:10)洗涤三次。随后,将混合物分散到去离子水中,并用 77 mm 宽的透析袋(1 000 u)透析 7 d,在此期间每天对透析水进行更换。最后,将混合物离心处理后进行冷冻干燥,得到的产物记为 GO-H,制备过程如图 1(1)所示。

1.3 低温制备氧化石墨烯

将 3 g G 加到 250 mL 的三口烧瓶中,并将其置于冰水浴中,在 200 r/min 的搅拌速度下缓慢加入 138 mL 的浓 H_2SO_4 。接着,加入 12 mL 的去离子水,待石墨烯溶液被搅拌均匀后,将 9 g 的 KMnO_4 缓慢加入到烧瓶中,继续搅拌到颗粒消失。然后,将烧瓶转移到 40 °C 的恒温油浴中,以 300 r/min 搅拌速度搅拌 120 min。反应结束后,将烧瓶中的混合物倒到盛有 900 mL 冰水的烧杯中,用磁子搅拌 15 min,再将 15 mL 的 H_2O_2 缓慢的滴入烧杯中,目的是将 KMnO_4 转化为二价锰离子。操作完后,将烧杯中的混合物静置过夜,除去上清液并用体积比为 1:10 的 HCl 和去离子水溶液洗涤三次,以除去残留的锰离子和钾离子。然后,将洗涤后的产物加入 500 mL 去离子水中搅拌分散过夜,并将分散液在 77 mm 宽的透析袋(1 000 u)中透析 7 d,在此期间每天对透析水进行更换。最后,对其分散液进行离心处理以除去未剥离和氧化不充分的 GO 颗粒,在冷冻干燥下获得最终的产物 GO-L,此过程如图 1(2)所示。

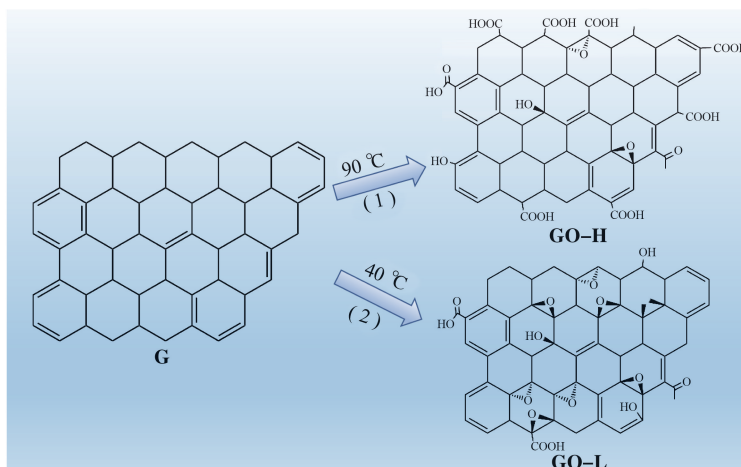


图1 GO-H和GO-L的制备过程

Fig. 1 Preparation process of GO-H and GO-L

1.4 样品表征

采用傅里叶红外光谱仪(FTIR, Nicolet iS10)表征样品的官能团;采用X射线衍射仪(XRD, Rigaku Ultima IV)在扫描速率为 $8^\circ/\text{min}$ 的条件下表征样品的晶体结构;采用激光波长为 532 nm 的拉曼光谱仪(Raman, WiTech alpha 300R)对样品的官能团进行表征;采用X射线光电子能谱仪(XPS, Thermo Scientific)对样品的表面元素含量和化学环境进行表征;采用热重分析仪(TG, NETZSCH STA 449F3),在氮气下表征样品的热稳定性,加热速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$;采用扫描电子显微镜(SEM, SIGMA-300)表征样品的形貌。

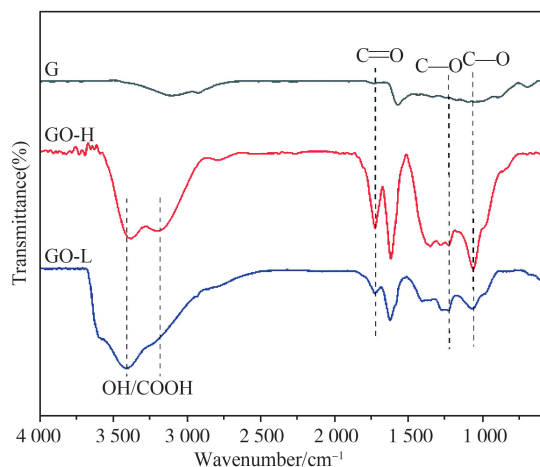


图2 G、GO-H和GO-L的FTIR谱图

Fig. 2 FTIR spectra of G, GO-H, and GO-L

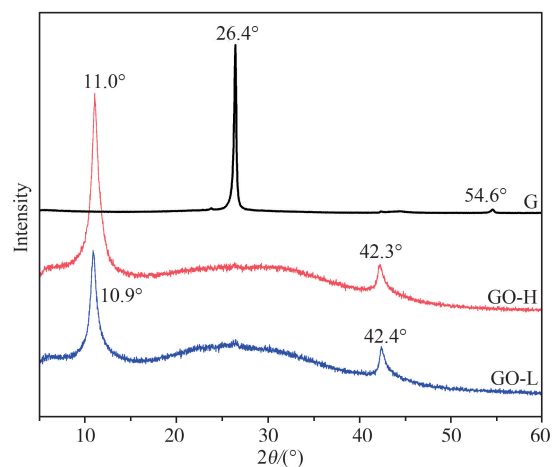


图3 G、GO-H和GO-L的XRD谱图

Fig. 3 XRD patterns of G, GO-H, and GO-L

2 结果和讨论

2.1 FTIR 测试分析

从图2中G、GO-H和GO-L的FTIR图可以发现,在G上存在较少的官能团,与G相比,GO-H和GO-L上出现了较明显的官能团特征峰,这与G被氧化有关。对GO-H来说,在 3381 和 3188 cm^{-1} 处的

特征峰是羟基/羧基独立特征峰和形成的氢键特征峰。在 $1\,727\text{ cm}^{-1}$ 处为 GO-H 上的羰基峰,在约 $1\,230$ 和 $1\,069\text{ cm}^{-1}$ 处的峰为 GO-H 上环氧的 C—O 伸缩特征峰和烷氧基上的 C—O 特征峰。对经过低温条件得到的 GO-L 来说,羟基/羧基的特征峰出现在 $3\,410\text{ cm}^{-1}$ 附近,而其存在的低波数氢键峰较弱,这是因为在低温条件下在 GO 的边缘产生较少羧基的缘故,这一点可以从 $1\,727\text{ cm}^{-1}$ 处较弱的羰基峰得到证实。另外,通过 GO-H 和 GO-L 在 $1\,230$ 和 $1\,069\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰对比发现,GO-H 上主要是以烷氧基的 C—O 键为主,而在 GO-L 上是以环氧的 C—O 键为主,这说明高温条件有利于在 GO 的边缘生成羧基基团,而低温条件则有利于在 GO 的面上生成环氧基团。

2.2 XRD 测试分析

G、GO-H 和 GO-L 的 XRD 曲线如图 3 所示,对 G 来说,在 $2\theta = 26.4^\circ$ 和 $2\theta = 54.6^\circ$ 处的尖峰和小峰应归因于石墨中的(002)和(004)平面的衍射^[9,10],由布拉格方程^[11]求得 G 中(002)衍射峰对应的层间距约为 0.34 nm ,这说明 G 具有良好的堆叠性和结晶性。G 被氧化后使其晶体结构发生了较大的变化,导致 GO-H 和 GO-L 表现出与 G 完全不同的衍射峰。对 GO-H 来说,其在 $2\theta = 11.0^\circ$ 处的尖峰归因于(001)面的衍射^[12],在 $2\theta = 42.3^\circ$ 处的小尖峰与石墨烯平面中的长序结构相关。对 GO-L 来说,其衍射峰型基本和 GO-H 的相同,但是其在低角处的衍射峰比 GO-H 的低了 0.1° ,而且其峰强度明显减弱,两者对应的层间距增大到了约 0.80 nm ,这说明 G 被氧化后减弱了片层间的相互作用力,而且氧化反应引入的含氧官能团会将石墨烯层破裂开。与此相反的是 GO-L 在高角处的衍射峰比 GO-H 的高了 0.1° ,这说明 G 经过不同的氧化条件处理后,虽然两者的结构发生了变化,但是对 GO 的晶体结构影响不大(衍射角仅相差 0.1°)。

2.3 Raman 测试分析

G、GO-H 和 GO-L 的 Raman 光谱如图 4 所示。对 G 来说,在 Raman 曲线上的 $1\,580\text{ cm}^{-1}$ (G 带)和 $2\,701\text{ cm}^{-1}$ 处检测到两个明显的特征峰,这分别归属于石墨烯上的对称拉曼峰和双声子共振拉曼峰。另外,G 的 Raman 光谱中在 $1\,345\text{ cm}^{-1}$ (D 带)附近有一个不明显的小峰,这是 G 中官能团的 sp^3 碳原子的振动峰^[13]。G 被氧化后,在 GO-H 和 GO-L 上依然可观察到 G 带峰,而且其峰型中的半峰宽度增大。除此之外,在 $2\,701\text{ cm}^{-1}$ 处的拉曼峰得到了减弱,而且在 D 带的峰却更加明显,这是 G 被氧化导致 GO 的结构发生了变化造成的。D 带通常源于边缘或晶格缺陷,其强度与样品中的缺陷密度有关,而 G 带的强度通常与材料的结构的完美程度有关^[14]。一般采用 D 带峰(I_D)与 G 带峰(I_G)的比值来反应石墨烯的缺陷密度, I_D/I_G 的值

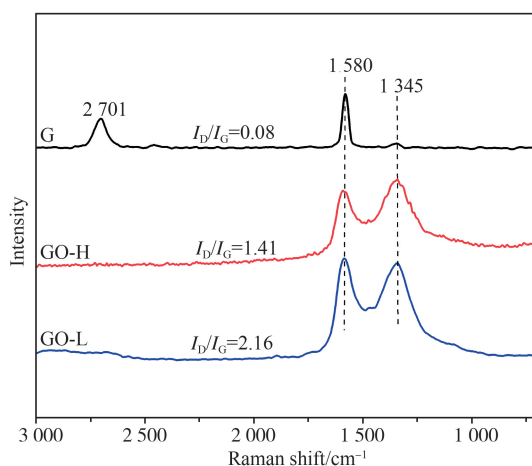


图 4 G、GO-H 和 GO-L 的 Raman 谱

Fig. 4 Raman spectra of G, GO-H, and GO-L

越大,表明缺陷越多。利用高斯拟合得到 G、GO-H 和 GO-L 的 I_D/I_G 值分别为 0.08、1.41 和 2.16,其中 G 的 I_D/I_G 值较小,这表明 G 的结构完整性较好,缺陷较少;而 G 被氧化后, I_D/I_G 值的增加表明在 GO-H 和 GO-L 中存在较多的缺陷,这主要是与石墨烯上引入的含氧基团有关,石墨烯上的碳原子共价结合的氧原子影响了石墨烯上的电荷分布和性质。此外,经过低温处理的 GO-L 比经过高温处理的 GO-H 具有较多的缺陷,这说明 GO 面上生成的含氧基团(如环氧基)比其边缘生成的含氧基团(如羧基)对石墨烯的结构影响更大。

2.4 XPS 测试分析

G、GO-H 和 GO-L 的 XPS 曲线和元素含量分别如图 5(a)和图 6 所示,从图 5(a)中可以发现,在 G、GO-H 和 GO-L 中只存在碳和氧两种元素。从图 6 中可以发现在 G 中存在较多的碳元素,其含量为 98.2%,而其中含有较少的氧元素,其值仅为 1.8%。G 被氧化后,由于在 GO 上产生了较多的含氧基团,导致 GO-H 和 GO-L 的氧元素含量分别增加至 28.8%和 30.2%,其对应的碳元素含量分别降到了 71.2%和 69.8%。随后,分别对 G、GO-H 和 GO-L 的精细碳谱进行分峰拟合,结果如图 5(b~d)所示。从图 5(b)中可以发现,在 G 的精细碳谱中只含有 C—C(284.3 eV),C=C(284.5 eV)和 O—C=O(288.9 eV)三种峰,这说明 G 上主要是以碳与碳的共价键形式存在,而在制备石墨烯的过程中难免会出现被氧化的现象,这就

导致了G上含有少量的氧元素和O—C=O峰。从图5(c, d)中可以发现,GO-H和GO-L中分出了五种不同形式的碳峰,分别出现在288.9, 287.3(C=O), 286.7(C—O), 284.5和284.3 eV处,这说明氧元素是以不同的结合形式存在于GO上的。一般来说,GO上的羧基和环氧基的多少可以通过XPS中的O—C=O、C=O和C—O的积分峰面积来进行判定。由表1可知,GO-H中的C=O和O—C=O的积分面积之和(37.6%)是高于GO-L的(29.4%),这说明GO-H中的羧基要高于GO-L中的。与此相反的是,GO-L中的C—O(26.8%)的积分面积要高于GO-H的(19.5%),这说明在GO-L中的环氧基要高于GO-H中的。由此可判定,在GO-H上存在较多的羧基基团,而在GO-L上则存在较多的环氧基团,这与红外测试结果是一致的。另外,在Chen等人^[15]的研究中也证明了高温条件是利于GO上生成羧基,这进一步验证了本工作结果的合理性。

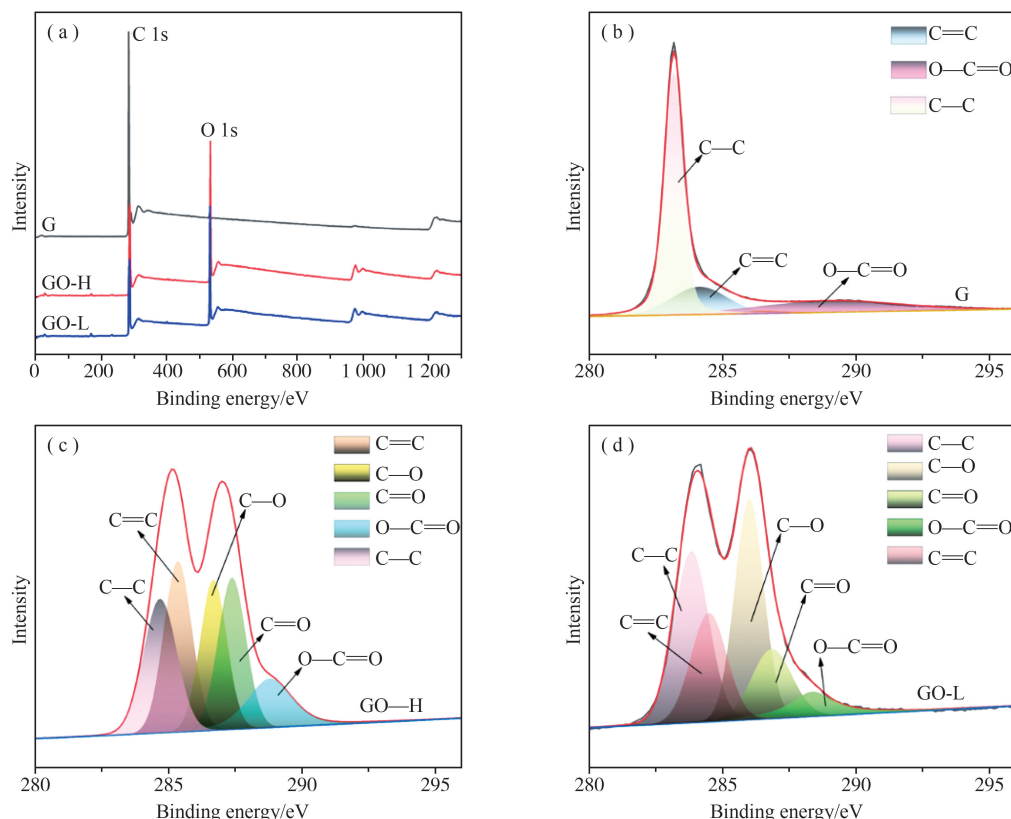


图5 (a) G、GO-H和GO-L的XPS谱;(b) G、(c) GO-H和(d) GO-L的C 1s XPS谱

Fig. 5 XPS spectra of (a) G, GO-H and GO-L; C 1s XPS spectra of (b) G, (c) GO-H and (d) GO-L

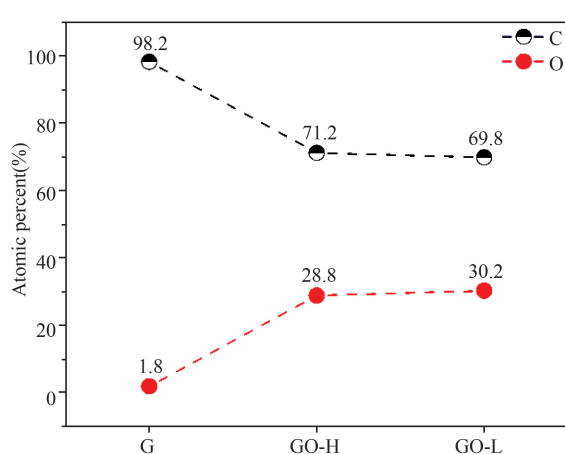


图6 G、GO-H和GO-L的表面C和O原子百分含量

Fig. 6 Surface C and O atomic percentages of G, GO-H, and GO-L

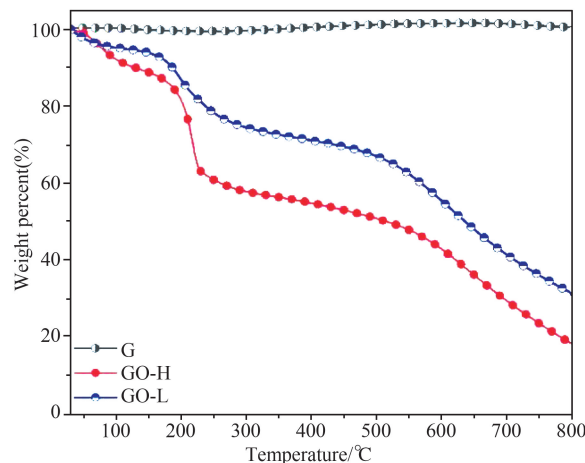


图7 G、GO-H和GO-L的热重曲线

Fig. 7 TG curves of G, GO-H, and GO-L

表 1 G、GO-H 和 GO-L 中不同基团的比例

Table 1 The proportions of different groups in G, GO-H, and GO-L

Sample	C—C(%)	C=C(%)	O—C=O(%)	C—O(%)	C=O(%)
G	48.5	19.6	31.9		
GO-H	20.9	22.0	17.0	19.5	20.6
GO-L	25.4	18.4	13.2	26.8	16.2

2.5 热重测试分析

为了进一步了解 G 被氧化后 GO 耐热性的变化,采用热重分析仪对其进行了热分解测试,结果如图 7 所示。从中可以发现,在整个加热过程中 G 的质量基本保持不变,这说明 G 具有较好的耐热性。但是,G 被氧化之后,GO-H 和 GO-L 表现出较明显的热失重现象,而且两者的质量都是随着加热温度的升高而降低,这说明 GO-H 和 GO-L 上的含氧基团在高温条件下是不稳定的,温度越高越能促进含氧基团的分解。通过对比发现,在加热过程中 GO-L 的热失重曲线始终是高于 GO-H,这是因为在高温条件下主要是生成羧基基团,而低温则利于环氧基团的生成,羧基具有很强的亲水性,导致 GO-H 的吸水性强于 GO-L,所以 200 ℃ 以内质量的损失主要和 GO 上吸附的小分子水有关,导致 GO-H 的质量损失率在 200 ℃ 内较高。另外,羧基在更高的温度下容易发生脱羧反应,易产生二氧化碳气体被释放出去,而 GO-H 中存在较多的羧基基团,导致在更高的温度下 GO-H 也表现出较大的质量损失。在 800 ℃ 时,GO-H 和 GO-L 的残炭率分别为 18.04% 和 31.05%,这说明 GO-L 比 GO-H 的耐热性好,而且耐热性都是低于 G 的。另外,从侧面也反映出不同条件得到的 GO-H 和 GO-L 在结构上存在差异,进而导致两者不同的热失重行为。

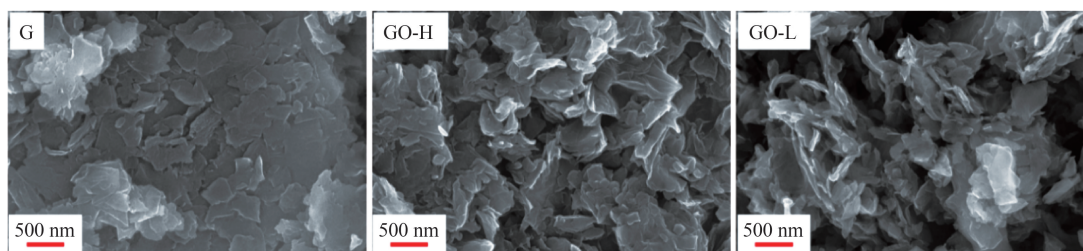


图 8 G、GO-H 和 GO-L 的 SEM 图

Fig. 8 SEM images of G, GO-H, and GO-L

2.6 SEM 测试分析

G、GO-H 和 GO-L 的 SEM 照片如图 8 所示,在 G 中观察到明显的堆叠二维块状结构,这是 G 中较强的 π - π 相互作用和范德华力引起的。G 被氧化后,虽然 GO-H 和 GO-L 表现出不同的形貌特征,而大尺寸堆积现象都得到了减弱。从 XRD 中已得 G 被氧化后 GO 的层间距由 0.34 nm 增加到 0.80 nm,这与 SEM 中 GO-H 和 GO-L 分散性的改善是一致的。除此之外,GO-H 和 GO-L 的表面变得更加粗糙,这与石墨烯上接入的含氧基团有关,而且在氧化过程中还引起了石墨烯片层结构的扭曲,这从侧面也反映出 G 被氧化后石墨烯片层材料的结构发生了改变。

2.7 在去离子水中的分散性分析

将浓度为 1 mg/mL 的 G、GO-H 和 GO-L 悬浮液超声分散后,放在室温下静止观察其现象,结果如图 9 所示。在 0 h 时 G、GO-H 和 GO-L 都能在去离子水中分散,当静止 1 h 后,G 开始从去离子水中进行分离,较轻的片材漂浮于水面上,而较重的片层沉积在瓶底,这主要是因为 G 中基本只有碳元素组成,其对水的亲和力和较差。在静止 24 h 后,G 基本和水进行了分离,导致溶液变得澄清。对 GO-H 和 GO-L 来说,短时间内(<12 h)都能很好地在去离子水中进行分散,这主要是由于 G 被氧化后,导致 GO 间的层间距增大,致使其分子间的作用力减弱,加上 GO 上的含氧官能团可与水分子产生氢键相互作用,导致 GO 能够在去离子水中稳定分散。但是,GO-H 和 GO-L 分散液静止 24 h 后,在其上层出现了少许分层现象,而 GO-H 的分层现象比 GO-L 的稍微明显,这是因为 GO-H 中含有较多的羧基基团,导致片层因氢键作用结合在一起,导致自身重量增加而慢慢往下沉淀。

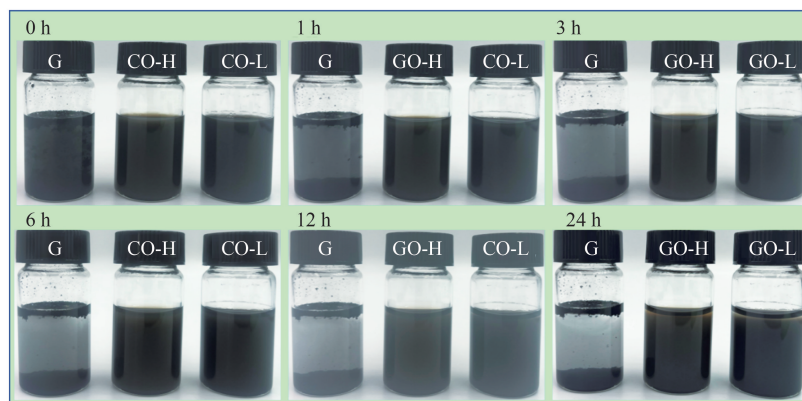


图9 G、GO-H和GO-L在去离子水中的分散效果

Fig. 9 Dispersion effects of G, GO-H, and GO-L in deionized water

3 结论

通过在两种不同温度条件下对石墨烯进行氧化,成功制备了两种不同结构的GO材料,重点对其结构、基团、耐热性、元素变化、形貌和分散性等进行表征。研究发现高温条件利于在GO-H上生成较多的羧基基团,而低温则利于在GO-L上生成环氧基团,并且氧化之后可提高石墨烯片层之间的距离,进而改善GO的分散性,但是不同制备条件对GO的晶体结构影响不大。此外,由于含氧基团的引入导致GO上的缺陷和耐热性比石墨烯的差。与GO-H相比,GO-L上的缺陷高,但是其耐热性要高于GO-H。本工作为制备不同结构和性能的GO提供了实验方法和理论借鉴,助力今后对GO基材料的研究。

参 考 文 献

- [1] 郑玲, 邓鑫, 焦晓岚, 等. 水性聚氨酯/石墨烯柔性导电复合材料制备及性能 [J]. 工程塑料应用, 2022, 50(5): 27-32.
- [2] 张海虎, 吕润华, 刘喜杰. 改性氧化石墨烯的制备及应用研究进展 [J]. 化工新型材料, 2022, 50(12): 12-15+20.
- [3] XU C A, CHU Z, LI X, et al. Vanillin and organosilicon functionalized graphene oxide modified ester resin composite coatings with excellent anti-corrosion properties [J]. Progress in Organic Coatings, 2023, 183, 107804.
- [4] 周旋, 吴发群, 陈浩. 功能化GO对硬质聚氨酯泡沫阻燃性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2023, 51(7): 26-32.
- [5] WU W, CHU L, GARCIA S J, et al. Fabrication of graphene oxide-modified self-healing microcapsules for cardanol-based epoxy anti-corrosion coatings [J]. Progress in Organic Coatings, 2023, 183, 107777.
- [6] 吴秋莹, 杜芳琼, 王渊. 氧化石墨烯制备方法的改进研究 [J]. 广东化工, 2023, 50(8): 15-17.
- [7] 傅晓东, 梁浩, 韩杨, 等. 氧化石墨烯制备过程优化及其吸附特性 [J]. 化学研究与应用, 2023, 35(10): 2349-2355.
- [8] 吕新虎, 王利平, 李玉超, 等. 氧化石墨烯/PMMA复合材料的制备与表征 [J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2012, 25(1): 81-84.
- [9] LIU Y, LU M, WU K, et al. Anisotropic thermal conductivity and electromagnetic interference shielding of epoxy nanocomposites based on magnetic driving reduced graphene oxide@Fe₃O₄ [J]. Composites Science and Technology, 2019, 174: 1-10.
- [10] OU Z, KONG G, ZHANG J, et al. Preparation and anticorrosion performance of graphene-reinforced epoxy powder coating [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2024, 28: 4626-4638.
- [11] 杨金鑫, 吕培斌, 刘文杰, 等. 氧化石墨烯(GO)/水性环氧富锌涂料的制备及性能研究 [J]. 中国涂料, 2022, 37(11): 15-26.
- [12] SEKHAVAT POUR Z, GHAEMY M. Polymer grafted graphene oxide: for improved dispersion in epoxy resin and enhancement of mechanical properties of nanocomposite [J]. Composites Science and Technology, 2016, 136: 145-157.
- [13] KUDIN K N, OZBAS B, SCHNIEPP H C, et al. Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets [J]. Nano Letters, 2008, 8(1): 36-41.
- [14] WAN H, CHENG Z L, SONG D, et al. Preparation and performance study of waterborne epoxy resin/non-covalent modified graphene oxide hydrogen barrier coatings [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 53: 218-228.
- [15] CHEN J, ZHANG Y, ZHANG M, et al. Water-enhanced oxidation of graphite to graphene oxide with controlled species of oxygenated groups [J]. Chemical Science, 2016, 7(3): 1874-1881.

(责任编辑:蒲锡鹏)