

# 茶多酚改性石墨烯增强高分子复合材料的制备与性能研究

任翔宇<sup>1</sup>, 陈惠<sup>1\*</sup>, 林祥宝<sup>1</sup>, 吴志刚<sup>2</sup>, 刘洪波<sup>1</sup>,

(1.湖南大学材料科学与工程学院, 湖南长沙410082;

2.湖南长宇科技发展有限公司, 湖南长沙410600)

**摘要:**利用纯天然绿茶提取物茶多酚(TP)对氧化石墨烯(GO)进行表面接枝修饰,制备了TP修饰的石墨烯(TPG),采用机械共混和热固化成型等方法制备了TPG/高分子复合材料。通过XRD、FT-IR、TGA和XPS对TPG进行结构及性能表征;利用万能材料试验机、场发射扫描电镜(SEM)、热重与热膨胀仪研究了复合材料的力学性能、拉伸断面形貌和热稳定性。结果表明,TP分子成功地通过酚羟基接枝到GO表面的含氧官能团上,当TPG质量分数为1.0%时,TPG/环氧树脂复合材料的热分解温度提高了22.2℃;当TPG质量分数为0.5%时,TPG/环氧树脂复合材料的拉伸强度达到59.85 MPa,提高了13.5%;当TPG质量分数为1.0%时,羧基丁腈橡胶(XNBR)的玻璃化转变温度从-20.8℃上升到-16.5℃;当TPG质量分数为2.0%时,TPG/XNBR复合材料的拉伸强度从8.10 MPa提升到12.75 MPa,增加了57.4%。

**关键词:**氧化石墨烯;茶多酚改性;环氧树脂;羧基丁腈橡胶;力学性能

**中图分类号:**TB332

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2020)06-0138-07

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.06.029

## Preparation of tea polyphenol modified graphene enhanced polymer composite material and research on its performance

REN Xiang-yu<sup>1</sup>, CHEN Hui<sup>1\*</sup>, LIN Xiang-bao<sup>1</sup>, WU Zhi-gang<sup>2</sup>, LIU Hong-bo<sup>1</sup>

(1.College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;

2.Hunan Changyu Science and Technology Development Co., Ltd., Changsha 410600, China)

**Abstract:** Tea polyphenol (TP) extracted from pure natural green tea is used to carry out surface grafting of graphene oxide (GO), therefore TP-modified graphene (TPG) is prepared. TPG/polymer composite materials are prepared by mechanical blending and thermo-curing molding. The structure and performance of TPG are characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FT-IR), thermal reanalysis (TGA) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The mechanical properties of TPG/polymer composites are tested by using a universal material tester. The stretching section profile of the composites is observed by means of field-launched scanning mirrors (SEM), and the thermal stability of the composites is studied via thermal weight and thermal expander. Results show that TP molecules are successfully connected to the oxygen-containing functional groups on the surface of GO through phenolic hydroxyl. Thermal decomposition temperature of TPG/epoxy composites increases by 22.2℃ when the adding amount of TPG is 1.0 wt%. The tensile strength of epoxy composites increases by 13.5% to 59.85 MPa when the adding amount of TPG is 0.5 wt%. Glass conversion temperature of carboxyl nitrile rubber (XNBR) increases from -20.8℃ to -16.5℃ when the adding amount of TPG is 1.0 wt%. The tensile strength of XNBR composites increases by 57.4% from 8.10 MPa to 12.75 MPa when the adding amount of TPG is 2.0 wt%.

**Key words:** graphene oxide; tea polyphenols modified; epoxy resin; carboxyl nitrile rubber; mechanical properties

石墨烯是碳原子以  $sp^2$  轨道杂化的二维碳纳米材料<sup>[1-2]</sup>,具有优异的力学性能、良好的导电性能、超大的比表面积和极佳的热传导性能<sup>[3-4]</sup>,在纳米复合材料、生物医学材料、能源材料等领域展现出良好的发展前景<sup>[5]</sup>。氧化石墨烯(GO)作为石墨烯的一种重要衍生物,保留了石墨烯的大部分优异性能。GO片层上含有大量的羟基、羧基、环氧基等官能

团,导致其具有极佳的亲水性<sup>[6-7]</sup>,同时这些官能团具有良好的反应性,使得GO与聚合物分子间可以形成稳定的化学键。但GO作为增强填料,在聚合物成型过程中含氧官能团会部分还原,与基体分子间的作用力大大减弱,界面相互作用不甚理想;同时GO出现片层团聚的现象,导致在聚合物基体中的分散性较差。因此必须对GO进行改性处理,使GO

收稿日期:2019-08-28;修回日期:2020-04-16

基金项目:国家重点研发计划(2017YFB0310905);湖南省战略新兴产业(2018GK4012);湖南重大专项(2018GK1030)

作者简介:任翔宇(1994-),男,硕士研究生,研究方向为炭基复合材料,731873740@qq.com;陈惠(1975-),女,博士,副教授,研究方向为新型炭材料,通讯联系人,hnuchh@163.com。

与聚合物基体间形成稳定的分子间作用力,同时改善 GO 在基体中的分散情况,从而提高材料的力学、电学等性能<sup>[8-10]</sup>。Guo 等<sup>[11]</sup>采用原位聚合法制备了有机磷酸盐改性的石墨烯(FGO)与环氧树脂复合材料,并发现复合材料的阻燃性能有明显的提升,当加入质量分数为 5%的 FGO 时,复合材料的峰值放热率最多减少了 23.7%。Moghadam 等<sup>[12]</sup>利用硅烷偶联剂改性石墨烯纳米片,当其质量分数为 0.5%时,环氧树脂复合材料的弹性模量和断裂韧性分别提高了 15%和 82%。Ma 等<sup>[13]</sup>采用硅烷偶联剂对 GO 进行改性,使得 GO 在硅橡胶中均匀分散,大大提高了硅橡胶的力学性能和耐热性能。

笔者采用茶多酚(TP)分子对 GO 进行表面改性,通过 TP 分子上的酚羟基与 GO 片层上的羧基及环氧基进行反应键合,达到接枝改性 GO 的目的。TP 分子刚性芳香环的空间位阻作用可以有效地解决 GO 的团聚问题,而且 TP 中大量的酚羟基和环氧基可以与高分子基体形成良好的界面作用力,使得复合材料的力学性能有很大的提升。

## 1 实验原料

微晶石墨,固定炭质量分数为 95%,湖南郴州生产;环氧树脂,E-51 型,中国南雅树脂公司生产;固化剂三乙基胺,广东光华科技有限公司生产;羧基丁腈橡胶,广东粤美化工有限公司生产;茶多酚,湖南源叶生物有限公司生产;浓硫酸(98%)、盐酸(36%)、过氧化氢(30%)、高锰酸钾、硝酸钠( $\geq 99\%$ )、无水乙醇( $\geq 95\%$ )、过氧化二异丙苯(DCP),国药集团化学试剂有限公司生产。

## 2 实验方法

### 2.1 GO 的制备及表面改性

采用 Hummers 法制备氧化石墨,在低温下将其超声剥离分散于去离子水中,获得分散良好的 GO 溶液。按  $m(\text{GO}):m(\text{TP})=1:4$  向 GO 溶液中加入一定量的 TP,在 60℃ 下超声同时机械搅拌反应 12 h。将分散液稀释于足量的去离子水中,以 9 500 r/min 的转速离心去除上清液中的过量 TP,将获得的 TPG 分散液进行冷冻干燥,得到结构稳定的 TPG 粉末。

### 2.2 TPG/高分子复合材料的制备

TPG/环氧树脂复合材料的制备过程:将一定量的 TPG 粉末加入到无水乙醇中,超声分散 30 min,

得到分散良好的 TPG 悬浮液。将 20 g 环氧树脂于 80℃ 预热 15 min,在 70℃ 下与 TPG 分散液进行混合,机械搅拌、超声 3 h,使 TPG 均匀分散在环氧树脂基体中。将混合液置于 80℃ 的真空干燥箱中保持 8 h,抽真空脱除气泡,同时除去残留的无水乙醇溶剂。加入 10 g 固化剂三乙基胺并缓慢搅拌 15 min,尽可能少地引入气泡。将混合物置于 50℃ 的真空干燥箱继续抽真空 10 min,排除固化剂加入时引入的气泡。最后将混合物倒入提前预热、内部涂抹一层甲基硅油脱模剂的模具中,将模具放入烘箱按一定的固化流程对树脂进行热固化处理得到 TPG/环氧树脂复合材料,固化流程:80℃(2 h)→120℃(2 h)→150℃(2 h)。

TPG/羧基丁腈橡胶复合材料的制备过程:将 100 g 羧基丁腈橡胶生胶、5 g 氧化锌、1 g 硬脂酸、3 g 聚乙二醇、1.5 g 促进剂 CZ、1.5 g 促进剂 DM、1.5 g 硫磺、10 g N330 置于密炼机中搅拌密炼 10 min,待样品冷却至室温,制备得到混炼胶(混炼胶温度不宜太高,以防焦烧)。将混炼胶在双辊轮开炼机中进行多次(10 次以上)的挤压薄通操作,此过程中将无机填料缓缓加入,使其均匀地分散于混炼胶中。裁剪 10 g 混炼胶置于无转子硫化仪中,注意用双层玻璃纸包裹。停放过夜,将混炼胶置于平板硫化机中按照一定的硫化条件进行硫化,制备得到橡胶复合材料(硫化条件:温度为 160℃,时间为 2 倍  $T_c90$ ,压力为 15 MPa)。最后,用气体冲压机裁剪得到哑铃状的样品。通过硫化仪测出混炼胶的最小扭矩  $M_1$ 、最大扭矩  $M_h$ 、扭矩差( $M_h - M_1$ )、硫化时间  $T_c90$ ,进一步定性判断混炼胶的力学性能。

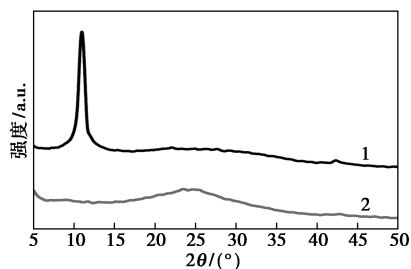
### 2.3 结构表征与性能测试

采用 XRD(D5000 型,德国西门子公司生产,扫描范围 15~70°)、FT-IR(TENSOR 27 型,德国布鲁克公司生产,扫描范围 370~7 500  $\text{cm}^{-1}$ )、XPS(ESCALAB250Xi 型)、TGA(STA449C 型,德国生产,Ar 气氛,10℃/min 从室温到 800℃)对氧化石墨烯及改性石墨烯进行分析表征;按照国标 GB/T 2568—1995 中所述的方法将复合材料制成哑铃状的试样,利用上海协强仪器制造有限公司生产的 CTM2500 型万能材料试验机以 2 mm/min 的速度测试复合材料的拉伸强度;利用 SEM(JSM-6700F 型,日本电子公司生产)观察复合材料拉伸断面的形貌;利用上海安标电子有限公司生产的 PC40B 型高绝缘电阻测量仪测量复合材料的电阻率。

### 3 结果和分析

#### 3.1 茶多酚改性石墨烯的结构表征

GO 和 TPG 的 XRD 测试图谱如图 1 所示。从图 1 中可以看出,经过氧化处理后,石墨片层上产生了丰富的含氧官能团,使得石墨晶面的层间距增大,导致 GO 在  $10.9^\circ$  出现很强衍射峰。经过 TP 改性的 GO 在  $10.9^\circ$  处的衍射峰消失,在  $24.9^\circ$  出现了 1 个新的较宽且峰强较弱的衍射峰,由布拉格公式计算可知,此时的层间距为 3.56 nm,比文献[14]中报道的还原氧化石墨烯(rGO)的层间距小,可以认为是接枝的 TP 分子与 rGO 片层间的晶面间距;同时说明修饰后的 TPG 结晶程度变差,证实 TP 分子成功接枝到了 GO 的片层间。

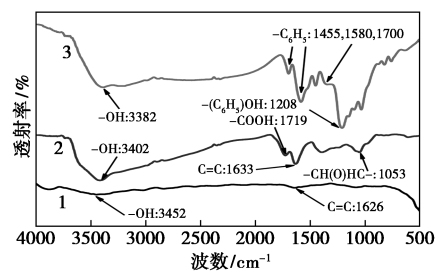


1—GO;2—TPG

图 1 GO 和 TPG 的 XRD 谱图

MG、GO 和 TPG 的红外光谱图如图 2 所示。从图 2 中可以看出,MG 的红外曲线较为平滑,仅在  $3452\text{ cm}^{-1}$  处出现 1 个宽且弱的吸收峰,对应于羟基( $-\text{OH}$ )的伸缩振动; $1626\text{ cm}^{-1}$  处出现 1 个平缓的吸收峰,即  $\text{C}=\text{C}$  的振动吸收峰,表明 MG 上几乎没有含氧官能团。MG 被氧化后,其红外曲线变得复杂,表明 GO 上拥有丰富的官能团。在  $3406\text{ cm}^{-1}$  处出现 1 个宽且明显的吸收峰,这是由于 GO 片层上引入了大量的羟基( $-\text{OH}$ );在  $1719\text{ cm}^{-1}$  处新出现 1 个对应于羰基( $-\text{C}=\text{O}$ )的吸收峰,表明 GO 片层上生成了一定量的羰基;在  $1053\text{ cm}^{-1}$  处新出现的吸收峰对应于环氧基( $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ )的伸缩振动,表明 GO 片层间引入了环氧基。GO 经过 TP 修饰后,红外谱图变得更加复杂,在  $3382\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰进一步增强,即 TPG 上羟基( $-\text{OH}$ )量得到了增加;此时在  $1210\text{ cm}^{-1}$  处新出现尖锐吸收峰,对应于 TP 分子上酚羟基的伸缩振动以及芳香醚键的伸缩振动(GO 中的环氧基开环与 TP 中的酚羟基发生反应生成);在  $1455$ 、 $1580$ 、 $1700\text{ cm}^{-1}$  处新出现的尖锐吸收峰,对应于 TP 分子中苯环骨架的伸缩振动。上

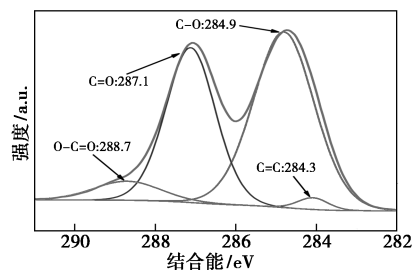
述分析表明,TP 分子已成功接枝到了 GO 片层上。



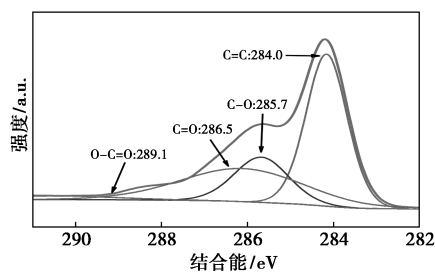
1—MG;2—GO;3—TPG

图 2 MG、GO 和 TPG 的红外光谱图

采用 XPS 进一步分析 GO 和 TPG 表面的化学成分及其变化。GO 和 TPG 的  $\text{C}1\text{s}$  分峰拟合图如图 3 所示。从图 3(a)中可以看出,在 284.3、284.9、287.1 eV 和 288.7 eV 处分别出现 4 个不同结合能的峰,对应 4 种不同化学状态的碳原子,即  $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}-\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{O}$  和  $\text{O}-\text{C}=\text{O}$  [15-16]。从图 3(b)中可以看出,TPG 中仍存在上述 4 种化学状态的碳原子,但是键接氧原子的  $\text{C}1\text{s}$  峰强度却有了明显的减弱,即 TPG 中相对氧含量有了显著的降低,这是因为接枝后石墨烯中含氧官能团量的降低及  $\text{C}=\text{C}$  量的大大增加。从碳与氧相对含量的变化推测,TP 分子成功地引入到 GO 中。



(a) GO



(b) TPG

图 3 GO 和 TPG 的  $\text{C}1\text{s}$  XPS 谱图

根据上述分析可得 TP 接枝改性 GO 的机理,结果如图 4 所示。首先,TP 分子中的酚羟基脱掉氢原子变成裸露的亲核基;而后,GO 片层上的环氧基发生开环反应,为 TP 分子提供可以接枝的位点;最

后,二者发生脱水缩合反应,TP分子成功通过GO中的环氧基或羧基接枝到GO片层上,达到改性GO的效果<sup>[17]</sup>。

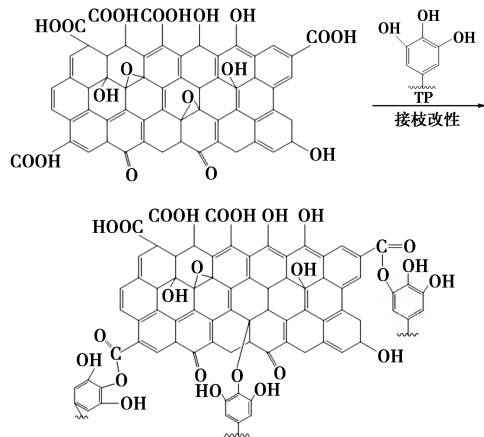


图4 GO接枝改性的机理

GO和TPG的热失重曲线图如图5所示。从图5中可以看出,GO的质量在200℃左右开始有较明显的损失,其由GO片层上大量的含氧官能团受热分解所造成;而TPG的热重曲线没有出现突然的下降,在此温度范围内其质量呈现缓慢均匀减少的趋势,表明经过TP分子修饰后,GO片层上的含氧官能团的数量显著地减少,这与上述实验结果一致。

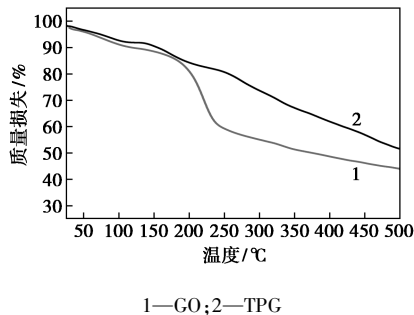


图5 GO和TPG的TGA曲线

### 3.2 TPG/环氧树脂复合材料的力学性能

采用溶液共混法将TPG均匀地分散在树脂基体中,其剥离效果可以通过复合材料的XRD谱图来证明。TPG/环氧树脂复合材料的XRD谱图如图6所示。由图6中可以看出,在纯环氧树脂中位于18°左右的衍射峰较为宽泛,这是由固化的树脂分子间散射造成的,表明其是一种非晶态的材料<sup>[18-19]</sup>。添加不同质量分数的TPG,复合材料的衍射峰几乎呈现同样的曲线形态。而位于24.9°的TPG的衍射峰(见图1)在复合材料中完全消失,证明TPG被成功剥离并均匀分散在树脂基体中。

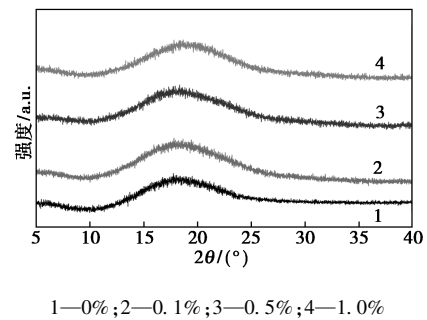
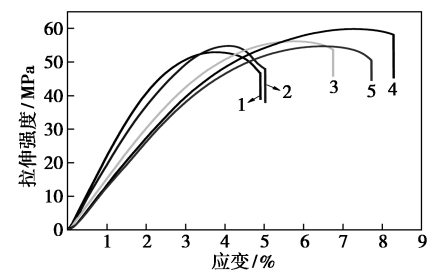
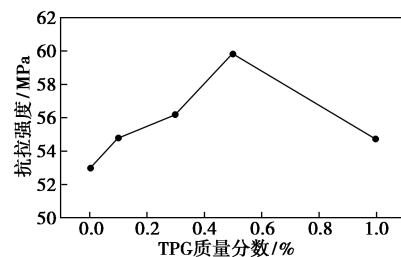


图6 TPG/环氧树脂复合材料的XRD谱图

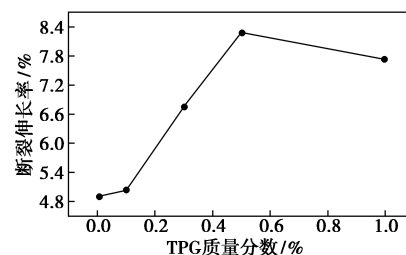
TPG/环氧树脂复合材料的应力应变曲线及TPG质量分数对复合材料拉伸强度和断裂伸长率的影响如图7所示。由图7中可以看出,复合材料的力学性能随着TPG质量分数的增加呈现先提高后降低的趋势。当TPG的质量分数为0.5%时,复合材料的拉伸强度达到了最大值,为59.85 MPa,相比纯环氧树脂增加了13.5%,复合材料的断裂伸长率提高了69.1%。继续提高TPG的质量分数,复合材料的拉伸强度下降到54.69 MPa。原因是在TPG/环氧树脂复合材料的制备过程中,加入少量



1—0%;2—0.1%;3—0.3%;4—0.5%;5—1.0%  
(a) TPG/环氧树脂复合材料的应力应变曲线



(b) TPG质量分数对于复合材料拉伸强度的影响



(c) TPG质量分数对复合材料断裂伸长率的影响

图7 TPG/环氧树脂复合材料的力学性能

TPG 时,TPG 可以在树脂基体中达到良好的分散状态,与基体充分接触,并且二者间存在良好的界面结合作用。在对复合材料施加载荷时,基体可以将外力有效地传递到 TPG 上,TPG 起到承担部分载荷的作用,从而提高复合材料的力学性能。然而随着 TPG 质量分数的继续增加,TPG 会在基体中部分团聚,载荷在 TPG 团聚处容易产生应力集中,造成局部缺陷,复合材料就在此处发生断裂,使得其力学性能有所下降<sup>[20]</sup>。

TPG/环氧树脂复合材料的拉伸断面扫描电镜图如图 8 所示。从图 8 中可以看出,纯树脂的拉伸断面平整光滑,裂纹呈现直线型且互不干扰,说明纯树脂发生断裂是典型的脆性断裂。而加入 TPG 后,复合材料的拉伸断面呈现粗糙不平的形貌,伴有高低不一的小碎块存在,复合材料有向韧性断裂转变的趋势,是 TPG 与环氧树脂的极性官能团相互作用,且石墨烯片层的高韧性使复合材料的韧性也进一步增强,从而其断裂过程中需要吸收更多的能量,说明添加 TPG 后复合材料的力学性能增强。

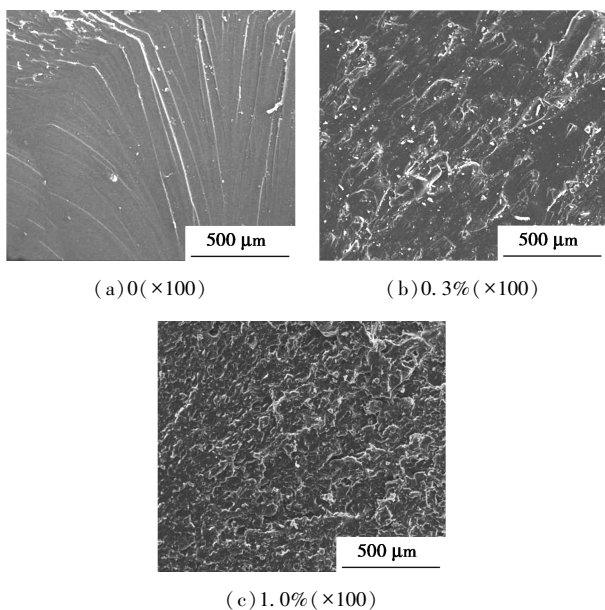


图 8 TPG/环氧树脂复合材料的断面 SEM 照片

### 3.3 TPG/环氧树脂复合材料的热稳定性

为研究 TPG/环氧树脂复合材料的热稳定性,对复合材料进行了热重分析,添加不同质量分数 TPG 的环氧树脂复合材料的热重曲线如图 9 所示。一般将复合材料失重 5% 时的温度称为分解温度  $T_d$ ,用于评估材料的热稳定性。由图 9 可以看出,相较于纯环氧树脂,加入 TPG 后,复合材料的分解温度均有所提高,即热稳定性均有所提高。纯环氧

树脂的分解温度为 337.3℃,而添加质量分数为 1.0% 的 TPG/环氧树脂复合材料的分解温度为 359.5℃,提高了 22.2℃。在 300~500℃ 范围内,大量环氧树脂发生了热分解且分解速度较快,导致复合材料快速失重。随着温度的继续升高,残余的环氧树脂仍有少量的热分解失重,在 700~800℃,随着 TPG 质量分数的增加,复合材料的残炭率也在不断的增加。据上述分析可知,TPG 片层在环氧树脂基体中分散均匀,其良好的阻隔性能、高热容含量起到了延缓复合材料热分解产物挥发的作用,提高了其热稳定性。

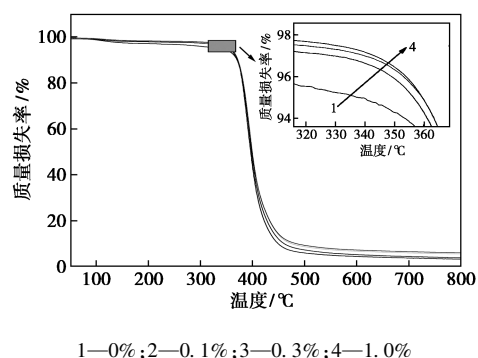
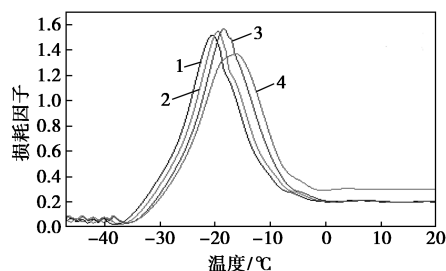
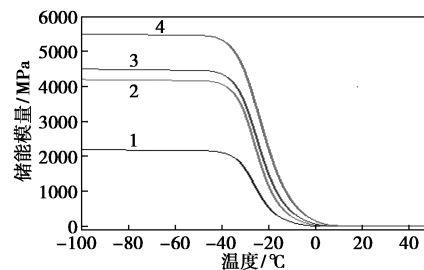


图 9 TPG/环氧树脂复合材料的 TGA 曲线

### 3.4 TPG/XNBR 复合材料的力学性能

TPG/XNBR 复合材料的储能模量 (Storage Modulus/ $E'$ ) 和损耗因子 ( $\tan \delta$ ) 的变化情况如图 10 所示。由图 10 可以看出,尽管 TPG 添加质量分数



1—0%; 2—0.1%; 3—0.5%; 4—1.0%

图 10 TPG 质量分数对 TPG/XNBR 复合材料储能模量和损耗因子的影响

不同,复合材料的储能模量都随温度升高而不断降低;同时,不同质量分数的复合材料的储能模量在同一温度下会有较显著差异。当增加 TPG 质量分数时,复合材料的储能模量不断升高,导致固化时复合材料的交联网络不断地得到改善,硬度、刚度显著提高。

在 XNBR 基体中 TPG 粉末的良好分散确保了两者间强烈的界面相互作用,添加 TPG 后, XNBR 的玻璃化转变温度从  $-20.8^{\circ}\text{C}$  增加到  $-16.5^{\circ}\text{C}$  (向温度升高的方向移动),原因是复合材料在交联作用下形成的网络结构限制了分子链的运动。TPG 片层拥有丰富的含氧官能团(羧基、羟基等)和超过 1 000 的高层间比,通过羧基键合连接在 XNBR 的分子链上,两相间形成稳定的相互作用。从而,TPG 对 XNBR 实现显著有效地增强。

通过机械共混法制得 TPG/XNBR 复合材料, TPG 分子中的多酚结构促使填料分子在基体中分散均匀,二者界面结合效果良好,复合材料的静态力学性能得到了明显的改善。不同 TPG 质量分数对于复合材料的拉伸强度的影响如图 11 所示。由图 11 中可以看出,橡胶复合材料的拉伸强度有较显著地提升,从  $8.10\text{ MPa}$  提高到  $12.75\text{ MPa}$ ,提升了  $57.4\%$ 。TPG 质量分数较少时,复合材料的力学性能随着 TPG 质量分数的增加提升较快;继续增加 TPG 质量分数时,复合材料的拉伸性能却稍有下降,这是因为 TPG 在基体中分散不均匀,发生了部分团聚。TPG 分子层上的酚羟基等基团能够与 XNBR 中的羧基发生强烈的氢键作用,促进填料在基体中的分散,增强了二者间的界面相互作用。当外加载荷于复合材料时,填料可以帮助基体承担一定的载荷,从而达到提升复合材料强度与刚度的效果,有效地改善复合材料的拉伸性能。

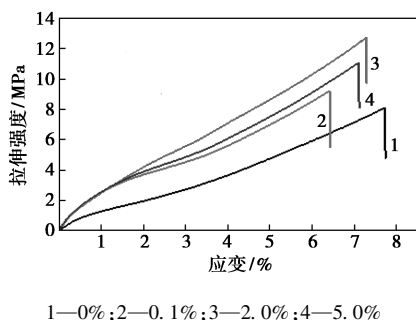


图 11 TPG/XNBR 复合材料的应力应变曲线

TPG/XNBR 复合材料的拉伸断面扫描电镜图如图 12 所示。从图 12 中可以看出,纯橡胶的拉伸

断面较平整;随着 TPG 质量分数的增加,复合材料的断面越来越粗糙,并且有琐碎的块状结构存在。TPG 在基体中的分散较均匀,团聚现象并不明显,因此可以较好地改善橡胶的力学性能。

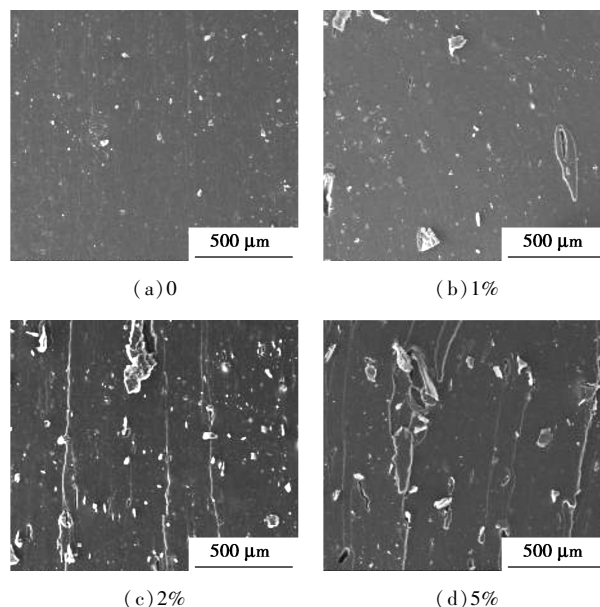


图 12 不同 TPG 质量分数的 TPG/XNBR 复合材料的拉伸断面 SEM 图

## 4 结论

(1) 采用 TP 分子对 GO 进行接枝修饰,成功地制备了 TPG。

(2) 通过溶液共混法将 TPG 均匀分散到环氧树脂中,再热固化成型制得 TPG/环氧树脂复合材料,当 TPG 的质量分数为  $0.5\%$  时, TPG/环氧树脂复合材料的拉伸强度达到  $59.85\text{ MPa}$ ,较纯环氧树脂提高了  $13.5\%$ ,同时断裂伸长率提高了  $69.1\%$ 。

(3) 通过机械共混法成功制备了 TPG/XNBR 复合材料。TPG 质量分数为  $1.0\%$  时,羧基丁腈橡胶的玻璃化转变温度从  $-20.8^{\circ}\text{C}$  增加到  $-16.5^{\circ}\text{C}$ ;当 TPG 质量分数为  $2.0\%$  时, TPG/XNBR 复合材料拉伸强度从  $8.10\text{ MPa}$  提升到  $12.75\text{ MPa}$ ,增加了  $57.4\%$ 。

## 参考文献

- [1] Peng L, Feng Y Y, Zhang X Q, *et al.* Recent progresses in application of functionalized graphene sheets [J]. *Science China Technological Sciences*, 2010, 53(9): 2311-2319.
- [2] Pinto A M, Gonçalves I C, Magalhães F D. Graphene-based materials biocompatibility: A review [J]. *Colloids & Surfaces B Biointerfaces*, 2013, 111(6): 188-202.

- [3] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science*, 2004, 306 (5696): 666–669.
- [4] 周琪, 钟永辉, 陈星, 等. 石墨烯/纳米 TiO<sub>2</sub> 复合材料的制备及其光催化性能 [J]. *复合材料学报*, 2014, 31(2): 255–262.
- [5] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene [J]. *Nat-Mater*, 2007, 6: 183–191.
- [6] Gao W, Alemany L B, Ci L J, *et al.* New insights into the structure and reduction of graphite oxide [J]. *Nature Chemistry*, 2009, 1(5): 403–408.
- [7] Singh V, Joung D, Zhai L, *et al.* Graphene based materials: Past, present and future [J]. *Progress in Materials Science*, 2011, 56(8): 1178–1271.
- [8] Kuilla T, Bhadra S, Yao D, *et al.* Recent advances in graphene based polymer composites [J]. *Progress in Polymer Science*, 2010, 35(11): 1350–1375.
- [9] Gui D, Miao X, Zeng G, *et al.* Preparation and thermal stability of amineterminated polyesteride modified epoxy resin [J]. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 2013, 24(1–1): 4614–4620.
- [10] Yu J, Huo R, Wu C, *et al.* Influence of interface structure on dielectric properties of epoxy/alumina nanocomposites [J]. *Macromolecular Research*, 2012, 20(8): 816–826.
- [11] Guo Y, Bao C, Song L, *et al.* In situ polymerization of graphene, graphite oxide, and function functionalized graphite oxide into epoxy resin and comparison study of on-the-flame behavior [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2011, 50(13): 7772–7783.
- [12] Ahmadi-Moghadam B, Sharafimasooleh M, Shadlou S, *et al.* Effect of functionalization of graphene nanoplatelets on the mechanical response of graphene/epoxy composites [J]. *Materials & Design*, 2015, 66: 142–149.
- [13] Ma W, Li J, Deng B, *et al.* Properties of functionalized graphene/room temperature vulcanized silicone rubber composites prepared by an in-situ reduction method [J]. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed*, 2013, 28(1): 127–131.
- [14] McAllister M J, Li J L, Adamson D H, *et al.* Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite [J]. *Chem Mater*, 2007, 19(18): 4396–404.
- [15] Park S, Ruoff R S. Chemical methods for the production of graphenes [J]. *Nature Nanotechnology*, 2009, 4(4): 21–27.
- [16] Teng C C, Ma C C M, Lu C H, *et al.* Thermal conductivity and structure of non-covalent functionalized graphene/epoxy composites [J]. *Carbon*, 2011, 49(15): 5107–5116.
- [17] Liao R, Tang Z, Lei Y, *et al.* Polyphenol-reduced graphene oxide: Mechanism and derivatization [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(42): 20740–20746.
- [18] Qi X Y, Yan D, Jiang Z G, *et al.* Enhanced electrical conductivity in polystyrene nanocomposites at ultra-low graphene content [J]. *ACS Appl Mat Interfaces*, 2011, 3(8): 3130–3133.
- [19] Wang X, Xing W, Zhang P, *et al.* Covalent functionalization of graphene with organosilane and its use as a reinforcement in epoxy composites [J]. *Compos Sci Technol*, 2012, 72(6): 737–743.
- [20] Rafiee M A, Rafiee J, Srivastava I, *et al.* Fracture and fatigue in graphene nanocomposites [J]. *Small*, 2010, 6(2): 179–183. ■

(上接第 137 页)

- [5] Yusuf G, Adewuyi, Md A Khan, Nana Y Sakyi, Kinetics and modeling of the removal of nitric oxide by aqueous sodium persulfate simultaneously activated by temperature and Fe<sup>r2+</sup> [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 53(2): 828–839.
- [6] Liu Y X, Liu Z Y, Wang Y, *et al.* Simultaneous absorption of SO<sub>2</sub> and NO from flue gas using ultrasound Fe<sup>2+</sup> heat coactivated persulfate system [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 342: 326–334.
- [7] Wu B, Xiong Y, Ru J, *et al.* Removal of NO from flue gas using heat-activated ammonium persulfate aqueous solution in a bubbling reactor [J]. *RSC Adv*, 2016, 6(40): 33919–33930.
- [8] Liu Y, Liu Z, Wang Y, *et al.* Simultaneous absorption of SO<sub>2</sub> and NO from flue gas using ultrasound/Fe<sup>2+</sup>/heat coactivated persulfate system [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 8(42): 326–334.
- [9] 陶功开. 过硫酸钾湿法氧化净化一氧化氮实验研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2015.
- [10] House D A, House D A. Kinetics and mechanism of oxidations by peroxydisulfate [J]. *Chemical Reviews*, 1962, 62(3): 185–203.
- [11] Kolthoff I M, Miller I K. The chemistry of persulfate I the kinetics and mechanism of the decomposition of the persulfate ion in aqueous medium I [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1951, 73(7): 1–30.
- [12] Liu Y, Pan J, Wang Q. Removal of HgO from containing O<sub>2</sub>/NO flue gas by ultraviolet/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process in a novel photochemical reactor [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1951, 73(7): 1–30.
- [13] 王菲. Fe(II) EDTA 络合法吸收 NO 气体实验研究 [D]. 太原: 中北大学, 2015.
- [14] Adewuyi Y G, Khan M A. Nitric oxide removal from flue gas by combined persulfate and ferro-us-EDTA solutions; Effects of persulfate and EDTA concentrations, temperature, pH and SO<sub>2</sub> [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 304: 793–807.
- [15] Johnson R L, Tratnyek P G, Johnson, *et al.* Persulfate persistence under thermal activation conditions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(24): 9350–9356.
- [16] Wei J, Luo Y, Yu P, *et al.* Removal of NO from flue gas by wet scrubbing with NaClO<sub>2</sub> (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO solutions [J]. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, 2009, 15(1): 16–22.
- [17] Anipsitakis G P, Dionysiou D D. Transition metal UV-based advanced oxidation technologies for water decontamination [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2004, 54(3): 155–163.
- [18] Sonntag C V, Gunten U V. Chemistry of ozone in water and wastewater treatment [J]. *Iwa Publishing*, 2012, 8(1): 11–20. ■