

化学法制备石墨烯对环氧树脂导电性能的影响

王国建^{1,2}, 戴进峰¹, 马 朗¹

(1. 同济大学 材料科学与工程学院, 上海 201804; 2. 同济大学 先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 201804)

摘要: 通过化学氧化-热解膨胀-还原法制备了石墨烯, 并对石墨烯的化学结构及微观形貌进行表征. 将自制的石墨烯以及商业级的碳纳米管、富勒烯、石墨分别作为纳米导电填料加入到环氧树脂中, 考察不同碳纳米材料对环氧树脂导电性能的影响. 结果表明: 所制备的石墨烯是不同于氧化石墨烯和热解膨胀石墨薄层的单层或少数层的二维材料; 当石墨烯体积分数为 0.25% 时, 复合材料的电导率发生渗流突变, 而当体积分数增大到 0.50% 时, 其电导率为 $2.02 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 导电性能得到显著增强.

关键词: 石墨烯; 碳纳米材料; 电导率; 环氧树脂

中图分类号: TB383; TQ127.1

文献标志码: A

Influence of Graphene Prepared by Chemical Method on Epoxy Resin Electric Conductivity

WANG Guojian^{1,2}, DAI Jinfeng¹, MA Lang¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China; 2. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of the Ministry of Education, Shanghai 201804, China)

Abstract: Graphene (RGO) was prepared successfully through chemical oxidation-pyrolysis-reduction method. The chemical structure and morphology of the graphene were characterized by means of FTIR, XRD, SEM, TEM and AFM, respectively. It was found that the obtained RGO was a two-dimensional material with monolayer or multilayer structure and a few numbers of oxygen-containing functional groups on the surface. As conductive nano-fillers, the as-prepared RGO and commercial CNTs, fullerene, graphite were introduced into epoxy resin (ER) matrix to prepare the composite materials. The influence of the above carbon nano-materials on the conductive property of ER was discussed. The results indicate that RGO is a superior conductive nano-filler to others, which can improve the electric conductivity of ER greatly. The RGO/ER composite exhibits an electric percolation threshold as RGO volume ration is 0.25%; and the

volume conductivity of RGO/ER composite can reach to $2.02 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ when the RGO volume ratio is 0.50%.

Key words: graphene; carbon nano-material; electric conductivity; epoxy resin

石墨烯是当今世界发现的最薄的二维材料, 它由一层密集的、包裹在蜂巢晶体点阵上的二维平面排列的碳原子层构成, 被认为是其他碳材料的基本单元^[1]. 由于其独特的机械性能、光学性能、热学性能以及电学性能^[2-4], 石墨烯迅速成为化学、物理和材料科学等领域的研究热点.

环氧树脂及其复合材料由于具有优良的机械性能、物理性能和耐热抗腐性能, 在众多工业应用中发挥着重要作用. 但环氧树脂的电阻率在室温下高达 $10^{14} \sim 10^{15} \Omega \cdot \text{m}$, 其表面容易累积过剩的静电, 从而产生静电效应, 影响其在电子、石油化工和纺织等领域的广泛应用. 迄今, 已有众多的碳纳米材料(导电石墨、富勒烯和碳纳米管等)被用于改善聚合物基复合材料的导电性能, 其中由于碳纳米管突出的综合性能而逐渐得到广泛的关注并占据主导地位^[5-6]. 然而由于碳纳米管在制备过程中带入的催化剂金属氧化物杂质以及修饰过程中的结构破坏等问题, 影响了碳纳米管在复合材料中的应用. 石墨烯被认为是一种更理想的纳米填料, 目前的研究^[7-9]更是表明石墨烯基复合材料的性能媲美甚至优于碳纳米管等其他碳纳米材料基复合材料, 尤其在热学和电学性能方面. 近年来, 石墨烯越来越多地被应用于提高聚合物基复合材料电导、热导和力学性能等的研究^[10-13]. 谢卫刚等^[14]和王学宝等^[15]分别采用直接超声共混法和原位还原法制备了石墨烯/环氧树脂复合材料, 使得复合材料的力学性能得到明显提高. 任小孟等^[16]比较了石墨粉、氧化石墨烯和热还原石墨烯作

收稿日期: 2013-12-02

第一作者: 王国建(1953—), 男, 教授, 博士生导师, 工学博士, 主要研究方向为新型聚合物的合成、高分子功能材料、涂料及纳米复合材料等. E-mail: wanggj@tongji.edu.cn

为填料对环氧树脂的增韧作用和机理,认为石墨烯类填料由于表面存在的一些特定基团提高了与环氧树脂的结合强度,因此有利于复合材料的增韧效果.宋洪松等^[17]从介电性能方面研究了热还原石墨烯对环氧树脂的作用.虽然添加了还原石墨烯能在一定程度上提升环氧树脂复合材料的机械和电学性能,但仍存在一些不足,如还原获得的石墨烯仍残留较多的含氧官能团,从而影响石墨烯的性质以及石墨烯/环氧树脂复合材料性能的提高.此外,石墨烯/环氧树脂复合材料的导电性能以及导电作用机理的研究仍未十分明确,且缺少系统的研究来比较不同碳纳米材料对其导电性能的影响.

本文采用化学氧化-热解膨胀-还原法制备了石墨烯,通过溶液共混法将其添加到环氧树脂基体中,获得了石墨烯/环氧树脂复合材料.同时作为对比,以商业级的碳纳米管、富勒烯和石墨作为导电填料,制备了三种碳纳米材料/环氧树脂复合材料,并对这些碳纳米材料/环氧树脂复合材料的电导率、导电作用机理以及分散状态进行了研究和探讨.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

多壁碳纳米管:管径 8~15 nm,长 50 μm ,质量分数 $\geq 90\%$,中国科学院成都有机化学有限公司.富勒烯:质量分数 $\geq 99.9\%$,濮阳市永新富勒烯科技有限公司.石墨:30~45 μm ,质量分数 $\geq 99\%$,上海一帆试剂厂.浓 H_2SO_4 , KMnO_4 , NaNO_3 ,质量分数为 30%过氧化氢,质量分数为 85%水合肼溶液,丙酮和 N, N-二甲基甲酰胺均为国药集团上海化学试剂公司产品,分析纯.环氧树脂:上海树脂厂有限公司,型号 E51.固化剂:上海树脂厂有限公司,型号 548.实验用水均为自制去离子水.

1.2 实验过程

1.2.1 石墨烯的制备

采用 Hummers 法^[18]制备氧化石墨,然后通过热解膨胀法^[19-21]获取热解膨胀石墨薄层,将其分散于 N, N-二甲基甲酰胺中进行超声波处理,并用水合肼进一步化学还原制备石墨烯^[22].具体制备方法如下:①在 250 mL 烧瓶中加入 46 mL H_2SO_4 ,再加入 1 g 石墨和 0.5 g NaNO_3 ,搅拌均匀后,缓慢加入 7 g KMnO_4 ,于冰水浴下反应 2 h;将体系升温至 $(35 \pm 2)^\circ\text{C}$,反应 45 min,随后滴加入 200 mL H_2O ,并升温到 $(95 \pm 2)^\circ\text{C}$,保持反应 2 h;进一步往体系中加入

300 mL H_2O 和约 40 mL 质量分数为 10%的 H_2O_2 水溶液,结束反应,趁热过滤,并用质量分数为 5%的 HCl 溶液和 H_2O 反复冲洗至滤液 $\text{pH}=6\sim 7$,滤饼冷冻干燥,获得产物,即为氧化石墨.②取一定量的氧化石墨加入坩埚中,置于 1 000 $^\circ\text{C}$ 的马弗炉内,30 s 后取出,获得黑色蓬松固体,即为热解膨胀石墨薄层.③将 200 mg 热解膨胀石墨薄层加入到 200 mL N, N-二甲基甲酰胺中超声波处理 30 min,再加入 0.5 mL 的水合肼溶液,于 $(98 \pm 2)^\circ\text{C}$ 下回流反应 2 h.趁热过滤,滤饼用 H_2O 反复洗涤,冷冻干燥获得产物,即石墨烯.制备方案见图 1.

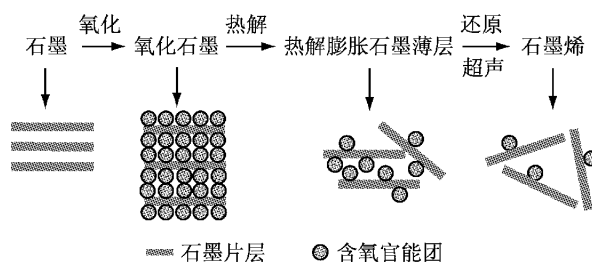


图 1 石墨烯的制备过程示意图

Fig.1 Synthesis process of graphene

1.2.2 碳纳米材料/环氧树脂复合材料的制备

将碳纳米材料置于适量的丙酮中进行超声分散,再缓慢加入到熔融的环氧树脂中,在 80 $^\circ\text{C}$ 进行搅拌-超声波-搅拌处理若干小时,挥发掉多余溶剂后,再进行真空脱泡处理.按 $w_{\text{环氧树脂}} : w_{\text{固化剂}} = 2 : 1$ 的比例混合,搅拌均匀后浇注入预先处理的模具里,按照固化工艺(80 $^\circ\text{C}$ /1 h + 150 $^\circ\text{C}$ /4 h)制得碳纳米材料/环氧树脂复合材料,于室温下养护 24 h.

1.3 表征与测试

红外光谱 (FT-IR) 分析采用 Bruker 公司的 Equinox 型傅立叶红外光谱仪. X 射线衍射 (XRD) 采用 Rigaku 公司的 D/max 2550VB3+/PC X 射线粉末多晶衍射仪. X 射线光电子能谱 (XPS) 分析采用 Perkin Elmer 公司的 PHI 5000C ESCA 型 X 射线光电子能谱仪.样品的微观形貌观察分别为 FEI 公司的 Quanta 200 FEG 场发射环境扫描电子显微镜 (SEM), Hitachi 公司的 H-800 型透射电镜 (TEM) 和日本精工公司的 SPA-300HV 原子力显微镜 (AFM).填料的分散状态采用 Leica 公司的 DMLP 型光学显微镜进行观察.电阻率的测试通过 (广州四探针科技公司的 RTS-8 型) 四探针仪获得.测试条件:温度为 21 $^\circ\text{C}$,湿度为 60%.电性能测试采用上海精密仪器仪表有限公司 ZC-36 型超高阻测试仪.

2 结果与讨论

2.1 样品的结构和形貌分析

2.1.1 红外光谱测试分析

图2分别列出了石墨、氧化石墨、热解膨胀石墨薄层和石墨烯的红外光谱图。从图2可以发现,石墨除了在 1553 cm^{-1} 处有较弱的双键作用吸收峰外,基本没有其他吸收峰。氧化石墨的红外光谱则在 $3443, 1720, 1225, 1058, 845\text{ cm}^{-1}$ 处出现了明显的特征吸收峰,它们分别属于 —OH 振动吸收峰, C=O 振动吸收峰, C—OH 振动吸收峰, C—O—C 振动吸收峰以及环氧基团的特征吸收峰。这些吸收峰的出现证明石墨已经被氧化,且其共轭 π 键也被破坏。与氧化石墨红外光谱的对比中可以看出,热解膨胀石墨薄层红外光谱中 3426 cm^{-1} 处 —OH 吸收峰的消失, 1565 cm^{-1} 处 C=C 吸收峰的出现以及 $1718, 1050\sim 1200, 860\text{ cm}^{-1}$ 处含氧官能团特征吸收峰的衰弱证实热解过程的还原作用。石墨烯与热解膨胀石墨薄层的红外光谱相比,吸收峰进一步减弱或者消失,但在 861 cm^{-1} 处仍残留着环氧基团吸收峰,表明化学还原获得的石墨烯表面仍残留部分含氧官能团,同时随着大部分含氧基团的去除,碳原子上的共轭 π 键恢复,因此在 1558 cm^{-1} 处又重新出现微弱的 C=C 吸收峰,表明石墨烯的杂化类型再次转变为 sp^2 杂化。

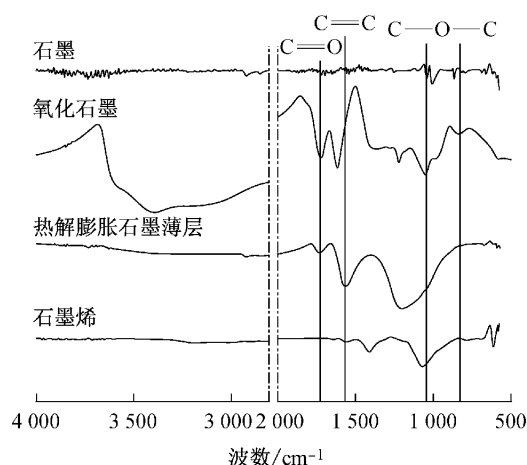


图2 各种碳纳米材料的红外光谱图

Fig.2 FTIR spectra of various carbon nano-materials

2.1.2 XRD 表征分析

图3为石墨、氧化石墨、热解膨胀石墨薄层及石墨烯的XRD谱图。图中可以看出,石墨的特征衍射峰(002)出现在 $2\theta=26.4^\circ$ 处,根据Bragg方程可知,

其层间距为 0.34 nm 。经过氧化后的氧化石墨其石墨特征衍射峰完全消失,于 $2\theta=11.2^\circ$ 处出现了特征衍射峰。在热解膨胀石墨薄层的XRD谱中出现两组漫散射峰,其层间距分别为 0.55 nm 和 0.39 nm ,说明氧化石墨经过热解膨胀处理后,石墨结构层间的含氧官能团已经在高温的作用下发生快速分解,从而获得部分石墨烯,但仍有官能团未完全脱离。经过进一步化学还原的石墨烯的XRD谱明显不同于其他三种样品,其低矮且宽大的(002)特征衍射峰显示了制得的石墨烯是不同于石墨和氧化石墨晶格的单层或少数层的二维材料,但 0.372 nm 的层间距(理论石墨烯层间距为 0.335 nm)表明制得的石墨烯表面仍残留少量含氧基团。

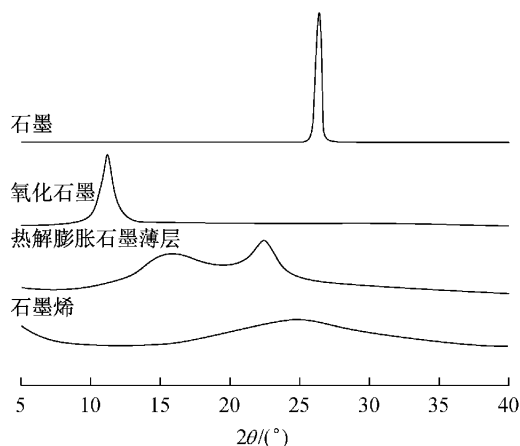


图3 各种碳纳米材料的XRD谱图

Fig.3 X-ray diffraction pattern of various carbon nano-materials

2.1.3 微观形貌分析

图4为石墨、氧化石墨、热解膨胀石墨薄层及石墨烯的微观形貌照片。可以发现,原料石墨呈鳞片状紧密堆叠在一起。经过氧化后的氧化石墨在超声波的处理下,其形貌非完全平坦,这是由于其表面含氧官能团的插入破坏了石墨结构,使其具有明显褶皱,TEM照片则表明获得的材料为单层或少数层的薄层材料。经过高温处理后的热解膨胀石墨薄层发生了典型的层间剥离现象,石墨片层被撑开,这是因为在高温热膨胀过程中,氧化石墨表面的含氧官能团以气体的形式快速脱离时对石墨片层造成强烈冲击造成的,TEM照片显示这种具有层间剥离结构的热解膨胀石墨薄层可以进一步被超声剥离成具有少数层的薄层材料。通过进一步化学还原获得的石墨烯呈自发堆垛卷曲,这种团聚体在无外力作用时能保持相对稳定,TEM照片表明该石墨烯团聚体经超声波处理能较好地分散于适当的溶剂中^[23-24](如N-甲基吡咯烷酮、丙酮等),表现出单层或少数层并具有

大量褶皱,其片层厚度为 0.472~0.942 nm(见图 4h).这种具有片层结构的石墨烯添加到聚合物基体

中,有望在保持聚合物本身的柔韧性和可加工性的基础上,以较少用量就能大幅度地提升材料性能.

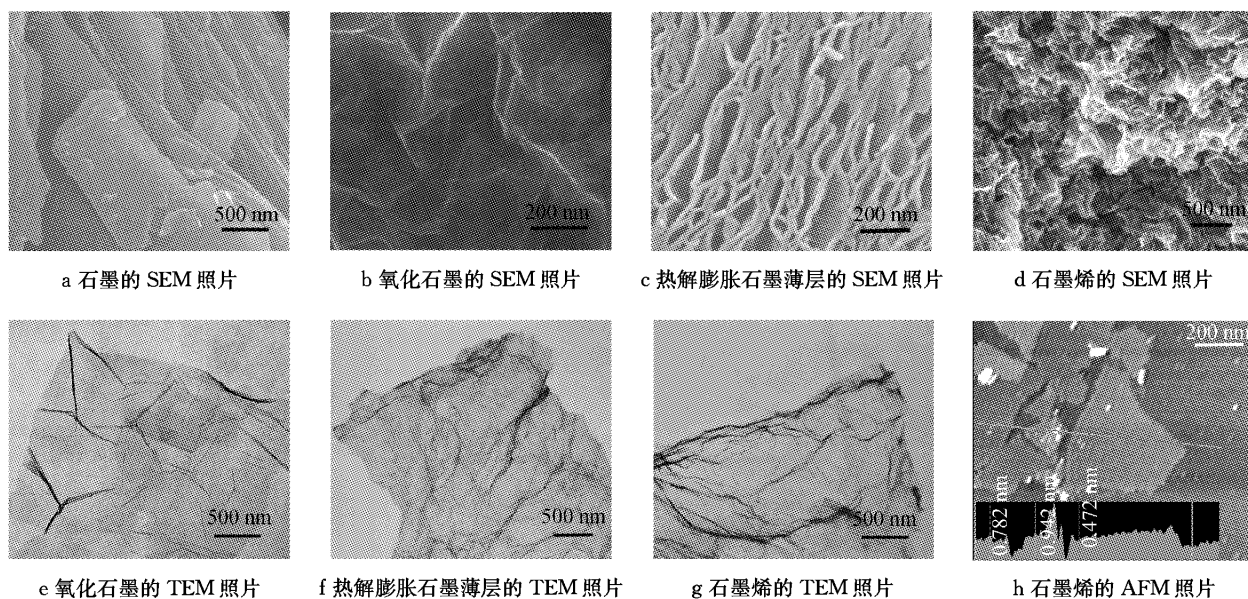


图 4 各种碳纳米材料的 SEM, TEM 和 AFM 微观形貌照片

Fig. 4 SEM, TEM and AFM morphologies of various carbon nano-materials

2.1.4 电导率测试

对制备的氧化石墨、热解膨胀石墨薄层、石墨烯及原料石墨、碳纳米管、富勒烯采用四探针分别进行测试,测试结果列于表 1.从表中可以发现,经过进一步化学还原后的石墨烯,其电导率约为 $184 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$,比氧化石墨($0.009 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$)高出将近五个数量级,与商业级的富勒烯($70 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$)和碳纳米管($205 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$)的电导率相近,具有良好的导电性能.热解膨胀石墨薄层的电导率约为 $2.1 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$,介于石墨烯和氧化石墨之间.这是因为热解膨胀石墨薄层仍然保留着部分含氧官能团以及还原后碳原子结构上存在一些缺陷,从而使得共轭 π 键恢复有限.

表 1 各种碳纳米材料的电导率

Tab.1 Electrical conductivity of various carbon nano-materials

样品	电导率 $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$
氧化石墨	0.009 ± 0.001
热解膨胀石墨薄层	2.1 ± 0.1
石墨烯	184 ± 20
石墨	2010 ± 50
富勒烯	70 ± 5
碳纳米管	205 ± 10

2.2 碳纳米材料对环氧树脂导电性能的影响

环氧树脂属于典型的绝缘高分子材料,将具有优异导电性质的碳纳米材料作为导电填料加入到环氧树脂中,期望能大幅度地提高其导电性能,从而拓宽其在某些需要导电或抗静电材料领域中的应用.

因此,选用自身导电性能突出的石墨烯(自制)、碳纳米管、富勒烯以及石墨(其电导率如表 1 所示)作为导电填料用于改善环氧树脂的导电性能,比较了室温下环氧树脂基复合材料的电导率随导电填料加入量的影响.如图 5 所示,复合材料的电导率均随着导电填料的添加量增加而增大.从图 5 中还可以看出,石墨烯/环氧树脂复合材料的电导率在石墨烯体积分数为 0.10%~0.50% 范围内发生了明显的突变,从 $1.72 \times 10^{-13} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 增大到 $2.02 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$.随后进一步增加石墨烯体积分数,其电导率逐步趋于稳定,不再增加.经求导计算,结果显示当石墨烯体积分数为 0.25% 时会发生渗流现象,这表明此时石墨烯/环氧树脂复合材料中的石墨烯已经形成网状导电通道,再增加石墨烯含量,并不能在本质上改变体系的导电网络,因此材料的电导率不会进一步发生变化.碳纳米管/环氧树脂复合材料的电导率随碳纳米管体积分数的变化趋势与石墨烯/环氧树脂复合材料变化趋势类似,其渗流现象发生在碳纳米管体积分数为 0.40%,相比石墨烯/环氧树脂复合材料发现发生渗流现象时的碳纳米管体积分数要高一些.但富勒烯/环氧树脂和石墨/环氧树脂复合材料的电导率并未随着富勒烯和石墨体积分数(0.10%~1.50%)的增加而呈现明显渗流现象.当富勒烯或石墨体积分数为 1.50% 时,其电导率分别为 $6.76 \times 10^{-13} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 和 $8.59 \times 10^{-14} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$,与纯环氧树脂

($2.99 \times 10^{-14} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$)相比,变化微小。

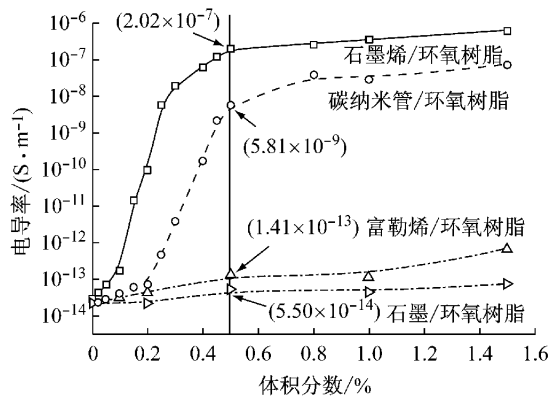


图5 复合材料中导电填料体积分数-电导率关系曲线

Fig. 5 Dependence of the electrical conductivity on nano-fillers volume fraction for composites

另外,通过图5中曲线的对比还可以发现,当碳纳米材料用量(体积分数为0.50%)相同时,各种碳纳米材料/环氧树脂复合材料的电导率关系表现为石墨烯/环氧树脂>碳纳米管/环氧树脂>富勒烯/环氧树脂>石墨/环氧树脂。其中以添加石墨烯的环氧树脂复合材料的导电性能最好,电导率达到 $2.02 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$,较纯环氧树脂的电导率提升了七个数量级。以上现象表明,石墨烯和碳纳米管能在较小添加量的情况下将绝缘材料转变为导电材料,是改善材料导电性能的理想导电填料,其中石墨烯更具优势。同时,从表1中的电导率数据可知,各种碳纳米材料的电导率虽有差别,但也仅相差1个数量级,而添加了相同量的碳纳米材料后,体积电导率相差达七个数量级。显然,碳纳米材料自身的电导率并非决定碳纳米材料/环氧树脂复合材料导电性能的最主要因素,而碳纳米材料能否良好分散并形成导电网络,则是影响碳纳米材料/环氧树脂复合材料导电性能的关键所在。

2.3 碳纳米材料在复合材料中的分散状态及微观结构

图6为不同碳纳米材料在环氧树脂基体中分散状态的光学显微镜照片。从图中可见,石墨和富勒烯导电填料在环氧树脂基体中形成大面积的团聚体,不能分散;而碳纳米管和石墨烯在环氧树脂基体中的分散状况较前两者有明显提升,这可能得益于碳纳米管和石墨烯的表面或者边缘仍存在着少量含氧官能团。碳纳米管和石墨烯在基体中较好的分散有利于它们形成导电网络,从而使得在添加量相同的情况下,碳纳米管/环氧树脂和石墨烯/环氧树脂复合材料的电导率远远大于前两者。由图7所示的碳

纳米管和石墨烯的XPS全谱可见,两者在O 1s区的强度有较大差别,石墨烯表面上的氧元素物质的量比是碳纳米管的2.6倍,这也表明适量的极性含氧官能团能改善碳纳米材料在树脂基体中的分散状态。另外,由于石墨烯特殊的平面二维形貌比碳纳米管的管棒一维形貌、富勒烯的球状零维形貌以及石墨的块状三维形貌更有利于在环氧树脂基体中的分散,且在基体中更容易形成导电网络结构,从而使得石墨烯/环氧树脂复合材料表现出更优异的导电性能。

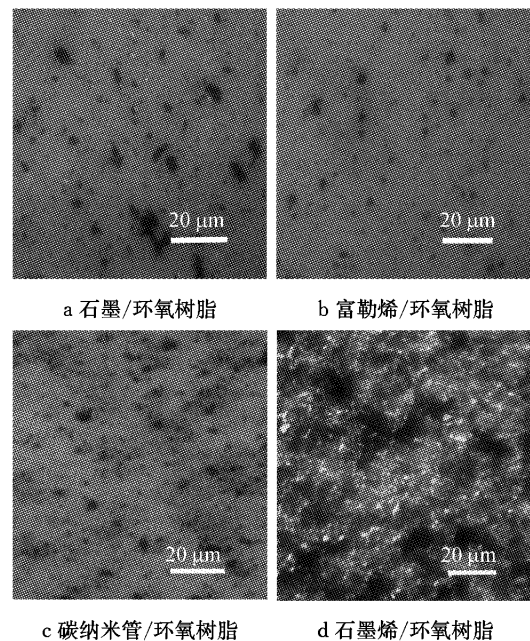


图6 不同碳纳米材料/环氧树脂复合材料的光学显微镜照片(体积分数为0.50%)

Fig. 6 The optical microscope images of different nano-fillers/Epoxy resin (0.50 vol. %)

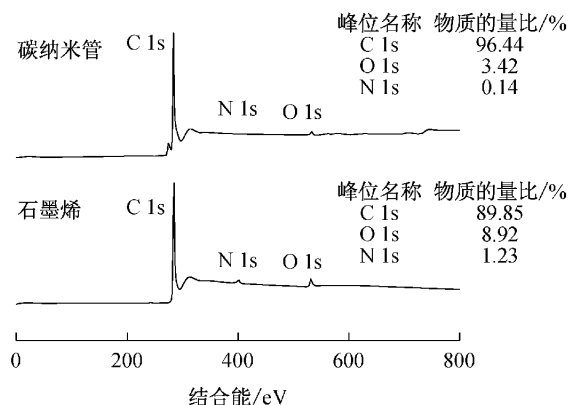


图7 碳纳米管和石墨烯的XPS全谱图

Fig. 7 XPS survey spectra of CNTs and RGO

为了进一步观察石墨烯在基体中的分散状态以及导电机理,采用SEM观察了不同体积分数石墨烯/环氧树脂、碳纳米管/环氧树脂复合材料的断面。如图8所示,纯环氧树脂的断面平整且光滑,而在石

墨烯/环氧树脂中,大部分石墨烯被剥离成单层或少数层的片状材料且很好地分散在基体中.同时,这些基体中的石墨烯片层又能相互连接在一起形成“连接体”,正是这种网络状的“连接体”的存在,搭建起复合材料中的导电网络,从而使得复合材料的电导率获得突跃性的提升.此外,对比石墨烯/环氧树脂和碳纳米管/环氧树脂的断面 SEM 照片还可以发现,石墨烯/环氧树脂复合材料的断面呈明显的不规则断裂,而碳纳米管/环氧树脂复合材料的断面则相

对平整,这也表明石墨烯与基体间具有较强的表面黏结力.此后,随着石墨烯体积分数的增大,石墨烯在基体中逐渐表现出随机重叠现象,和前文所提到的石墨烯分散状态类似(见图 4).结合复合材料的电导率数据可以得出,适量的石墨烯能极大地提高复合材料的导电性能,但随着体积分数的增大,对复合材料的导电性能并未起到本质性提升,却引起石墨烯在环氧树脂基体中团聚现象,从而可能影响复合材料的其他性能.

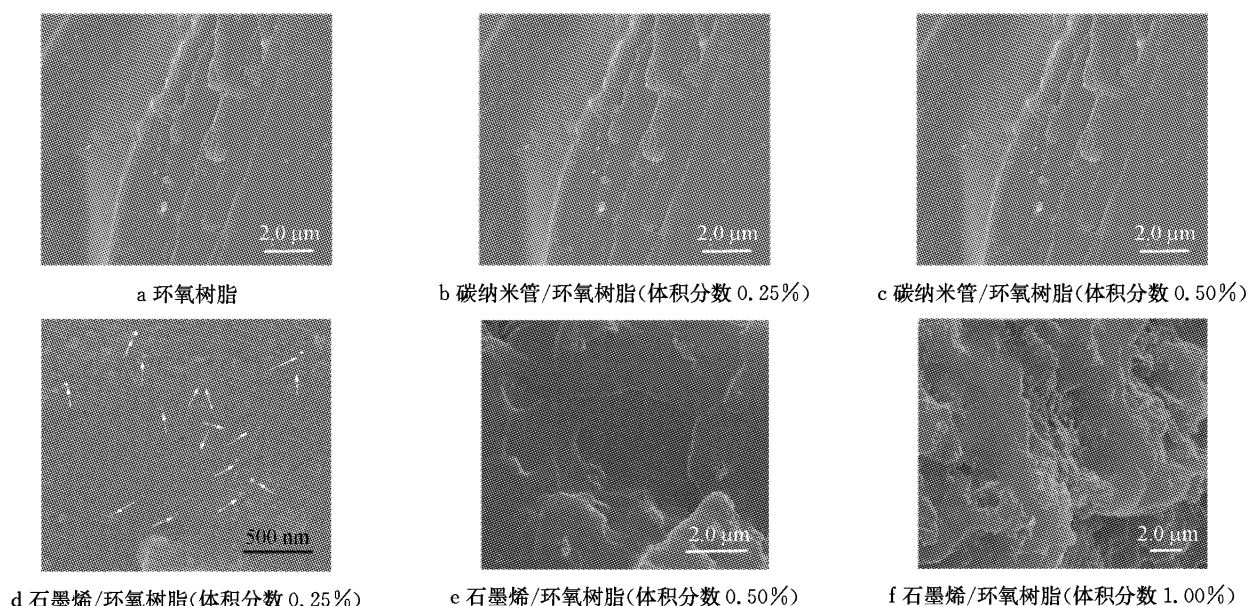


图 8 碳纳米管/环氧树脂、石墨烯/环氧树脂复合材料断面的 SEM 照片

Fig.8 The SEM images of the fractured cross-section of CNTs/ER and RGO/ER composites

3 结论

(1)利用化学氧化-热解膨胀-还原法制备了石墨烯,并表征了石墨烯的化学结构和微观形貌,结果表明所制备的石墨烯是不同于氧化石墨烯和石墨晶格的单层或少数层二维材料,但表面仍残留少量的含氧官能团.

(2)以制得的石墨烯和商业级的碳纳米管、富勒烯以及石墨分别作为纳米导电填料,采用溶液共混和热固成型工艺制备了环氧树脂复合材料.电性能测试表明,石墨烯是一种优于碳纳米管、富勒烯和石墨的导电填料,当体积分数为 0.50%时复合材料的电导率达 $2.02 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$.

(3)光学显微镜和扫描电子显微镜对复合材料的断面观察表明,石墨烯能较好地分散于环氧树脂基体中,而碳纳米管、富勒烯和石墨在基体中发生团聚,这主要是由于石墨烯的二维平面结构以及其表

面上残留的少量含氧官能团所致.

参考文献:

- [1] 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.
- [2] Allen M J, Tung V C, Kaner R B. Honeycomb carbon: a review of graphene [J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(1): 132.
- [3] Geim A K. Graphene: status and prospects [J]. *Science*, 2009, 324(5934):1530.
- [4] Yang Qh. Dreams may come from fullerene, carbon nanotube to graphene [J]. *New Carbon Materials*, 2011, 26(1):1.
- [5] Liang J, Wang Y, Huang Y, *et al.* Electromagnetic interference shielding of graphene/epoxy composites [J]. *Carbon*, 2009, 47(3):922.
- [6] Bauhofer W, Kovacs J Z. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites [J]. *Composites Science and Technology*, 2009, 69(10):1486.
- [7] Steurer P, Wissert R, Thomann R, *et al.* Functionalized graphenes and thermoplastic nanocomposites based upon

- expanded graphite oxide [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2009, 30(4/5):316.
- [8] Cai D, Song M. Recent advance in functionalized graphene/polymer nanocomposites [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(37):7906.
- [9] Potts J R, Dreyer D R, Bielawski C W, *et al.* Graphene-based polymer nanocomposites [J]. *Polymer*, 2011, 52(1):5.
- [10] Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H B, *et al.* Graphene-based composite materials [J]. *Nature*, 2006, 442(7100):282.
- [11] Yu A, Ramesh P, Itkis M E, *et al.* Graphite nanoplatelet-epoxy composite thermal interface materials [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(21):7565.
- [12] Ramanathan T, Abdala A A, Stankovich S, *et al.* Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites [J]. *Nature Nanotechnology* 2008, 3(6):327.
- [13] Hu H, Wang X, Wang J, *et al.* Preparation and properties of graphene nanosheets-polystyrene nanocomposites via in situ emulsion polymerization [J]. *Chemical Physics Letters*, 2010, 484(4/6):247.
- [14] 谢卫刚, 赵东林, 景磊, 等. 石墨烯/环氧树脂复合材料的制备与力学性能 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2012, 28(9):129.
- XIE Weigang, ZHAO Donglin, JING Lei, *et al.* Preparation and mechanical properties of graphene reinforced epoxy resin matrix composites [J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2012, 28(9):129.
- [15] 王学宝, 李晋庆, 罗运军. 石墨烯/环氧树脂复合材料的制备及力学性能 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2013, 29(7):161.
- WANG Xuebao, LI Jinqing, LUO Yunjun. Preparation and mechanical properties of graphene / epoxy composites by in situ reduction of graphene oxide [J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2012, 29(7):161.
- [16] 任小孟, 王源升, 何特. 石墨烯类材料对环氧树脂的增韧及其机理研究 [J]. *化工新型材料*, 2013, 41(9):114.
- REN Xiaomeng, WANG Yuansheng, HE Te. Study on mechanism and toughness effect of graphene-class materials on epoxy [J]. *New Chemical Materials*, 2013, 41(9):114.
- [17] 宋洪松, 杨程, 刘大博. 石墨烯/环氧树脂复合材料的介电性能研究 [J]. *功能材料*, 2012, 43(9):1185.
- SONG Hongsong, YANG Cheng, LIU Dabo. Dielectric properties of graphene / epoxy composites [J]. *Functional Materials*, 2012, 43(9):1185.
- [18] Hummers W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80(6):1339.
- [19] Li X, Zhang G, Bai X, *et al.* Highly conducting graphene sheets and Langmuir-Blodgett films [J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3(9):538.
- [20] McAllister M J, Li J L, Adamson D H, *et al.* Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite [J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19(18):4396.
- [21] Schniepp H C, Li J L, McAllister M J, *et al.* Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(17):8535.
- [22] Li D, Muller M B, Gilje S, *et al.* Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets [J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3(2):101.
- [23] Wu C K, Wang G J, Dai J F. Controlled functionalization of graphene oxide through surface modification with acetone [J]. *Journal of Materials Science*, 2013, 48(9):3436.
- [24] Hernandez Y, Lotya M, Rickard D, *et al.* Measurement of multicomponent solubility parameters for graphene facilitates solvent discovery [J]. *Langmuir*, 2009, 26(5):3208.