

氧化铝/氧化石墨烯复合陶瓷的制备及性能

胡洋洋¹, 许崇海^{1,2}, 肖光春², 衣明东², 郭润鑫²

(1. 山东大学机械工程学院, 济南 250061; 2. 齐鲁工业大学机械与汽车工程学院, 济南 250353)

摘 要: 以 Al_2O_3 为原料, 采用水热反应, 通过基于静电引力的自组装机制, 制备 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Graphene}(\text{GS})$ 复合粉体。通过 Fourier 变换红外光谱、X 射线衍射、扫描电子显微镜和透射电子显微镜等对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GS}$ 复合粉体的物相组成和显微结构进行表征。采用热压烧结技术制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GS}$ 复合陶瓷。研究了不同含量 GS 对复合材料性能的影响, 测试了材料的室温力学性能。结果表明, 当 GS 在 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GS}$ 复合粉体中的质量分数为 0.75% 时, 复合陶瓷具有最高的抗弯强度和断裂韧性, 其值分别为 460.8 MPa 和 $7.9 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

关键词: 石墨烯; 氧化铝; 静电自组装; 力学性能

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2016)03-0432-06

网络出版时间: 网络出版地址:

Preparation and Properties of Graphene-encapsulated Al_2O_3 Ceramic

HU Yangyang¹, XU Chonghai^{1,2}, XIAO Guangchun², YI Mingdong², GUO Runxin²

(1. Shandong University, Jinan 250061, China; 2. Qilu University of Technology, Jinan 250353, China)

Abstract: Graphene-encapsulated Al_2O_3 composite powders were synthesized by a simple hydrothermal method with Al_2O_3 as a precursor. This process was based on the electrostatic self-assembly mechanism. The phase composition and microstructure of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GS}$ composite powders were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction, scanning electronic microscopy and transmission electron microscopy, respectively. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GS}$ composite ceramic materials were prepared by a hot-press sintering technology. The influence of graphene content on the properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GS}$ was investigated. In addition, the mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GS}$ composite ceramic materials were also measured by an electronic universal testing instrument. It is indicated that the mechanical properties of composites doped with 0.75% graphene exhibit the maximum flexural strength of 460.8 MPa and the fracture toughness of $7.9 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, respectively.

Keywords: graphene; aluminum; electrostatic self-assembly; mechanical properties

石墨烯又称二维石墨片, 是由单层碳原子通过共价键结合而成的具有规则六方对称结构的理想二维晶体^[1]。由于独特的二维结构以及优异的晶体品质, 石墨烯拥有许多优异的性能, 如极高的电子迁移率($1.5 \times 10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)^[2]、极大的比表面积($2630 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)^[3]和极高的导热率($5 \times 10^3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)^[4-5]。单层石墨烯的理论厚度仅为 0.34 nm, 是世界上最薄且

最坚固的材料, 它的强度和 Young 模量分别达到 125 GPa 和 1 100 GPa^[6]。石墨烯表现出优异的物理和电子等特性, 使其在水处理^[7]、高性能能量存储器件^[8]、传感器^[9]、复合材料^[10-11]、杀菌^[12]等领域都引起了极大的关注。

石墨烯的高模量和高强度等性能可以预见它是陶瓷材料良好的补强体。另外, 对于 Al_2O_3 基陶瓷,

Received date: 2015-11-16. **Revised date:** 2015-12-01.

First author: HU Yangyang(1985-), male, Doctorial candidate.

E-mail: hyixiu@126.com

Correspondent author: XU Chonghai(1971-), male, Ph.D., Professor.

E-mail: xch@qlu.edu.cn

收稿日期: 2015-11-16。 修订日期: 2015-12-01。

基金项目: 国家自然科学基金(51575285); 山东省科技发展计划(2014GGX103001); 山东省高等学校科研发展计划(J14LB02)资助。

第一作者: 胡洋洋(1985-), 男, 博士研究生。

通信作者: 许崇海(1971-), 男, 博士, 教授。

石墨烯抑制晶粒长大的作用十分明显, 有望大幅提

高陶瓷材料的抗弯强度^[13]。但由于石墨烯比表面积大且表面能高,球磨混合等传统方法不能使石墨烯在 Al₂O₃ 陶瓷基体中均匀分散,并且石墨烯的团聚会引起气孔等结构缺陷,使石墨烯与陶瓷基体不能形成良好的接触界面,破坏石墨烯的微观组织结构,影响了复合材料性能的提高。因此,改善石墨烯在 Al₂O₃ 基陶瓷中的分散均匀性成为制备石墨烯增韧 Al₂O₃ 基陶瓷材料的前提。

基于氧化石墨烯(GO)表面的羧基等官能团在水中电离而呈负电的特性,将经 γ -氨丙基三乙氧基硅烷表面接枝改性的 Al₂O₃ 与 GO 混合,在静电作用下自组装为 Al₂O₃/GO 粉体,经水合肼还原得 Al₂O₃/GS 复合粉体。采用热压烧结技术制备复合陶瓷材料,并测试其力学性能。

1 实验

1.1 Al₂O₃ 表面接枝改性

在硅烷改性前,Al₂O₃ 粉体在真空干燥箱中于 120 °C 干燥 24 h,以除去 Al₂O₃ 表面吸附的水分。将 2 g Al₂O₃ 和相应比例的 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)加入到含有一定量甲苯的配备有机械搅拌器和回流冷凝器的 500 mL 三颈烧瓶中,于 120 °C 搅拌处理 6 h。反应结束后,产物趁热真空抽滤,用水或乙醇交替离心洗涤 3~5 次,以除去未接枝到 Al₂O₃ 表面上的硅烷偶联剂,并于 105 °C 真空干燥 12 h,即得到表面带 -NH₂ 的表面改性 Al₂O₃(记为 Al₂O₃-APS)。

1.2 样品制备

采用改进的 Hummers 法^[14]制备 GO。将 1 g 改性 Al₂O₃ 和一定量的 GO 分别分散在 200 mL 去离子水中,用 1 mol/L 的稀盐酸调节 pH 值为 3~4,超声 1 h。在超声搅拌的条件下,将 Al₂O₃ 悬浮液滴加入 GO 中去,然后冷却至室温,离心过滤,60 °C 真空干燥,即得 Al₂O₃/GO 粉体。将 Al₂O₃/GO 粉体加入到去离子水中,超声 1 h 后,加入一定量的水合肼,在 100 °C 油浴中反应 24 h,将得到的黑色沉淀离心洗涤并干燥,得到的粉体即为 Al₂O₃/GS 复合粉体。采用石墨模具在真空热压烧结炉内进行烧结,烧结温度为 1 550 °C,保温 15 min,热压压力 30 MPa,制备 Al₂O₃/GS 复合陶瓷。

1.3 样品表征

用 D8-ADVANCE 型 X 射线衍射仪分析样品的相结构。用 IRPrestige-2 型 Fourier 红外光谱仪测定粉体的物质组成,比较表面成分。用 HORIBA/SZ100

型高分辨 Zeta 电位仪测定改性 Al₂O₃ 和 GO 在不同 pH 值下的 Zeta 电位。用 WRT-3P 型热重分析仪对粉体进行 TG 分析。用 S-4800 型场发射扫描电子显微镜和 JEOL-2010 型透射电子显微镜观察复合粉体形貌。用 SPEX-1403 型 Raman 光谱仪对在氧化还原过程中碳族材料的结构变化进行分析表征。在 INSTRON-5569 型电子万能材料试验机上,采用三点弯曲法测试抗弯强度,跨距 20 mm,加载速率为 0.5 mm/min。用压痕法测量并计算材料的断裂韧性。

2 结果与讨论

2.1 Zeta 电位测定

Zeta 电位是反映颗粒表面特性的一个重要参数,其与颗粒表面电荷的强弱有非常密切的关系。GO 与 Al₂O₃-APS 是通过静电作用力进行自组装,两者之间的静电作用力是自组装过程的驱动力。对 GO 和 Al₂O₃-APS 在不同 pH 值下的 Zeta 电位进行检测,其电位变化曲线如图 1 所示。从图 1 可以看出,当 pH 在 2~12 范围内变化时,GO 的 Zeta 电位都在 -20 mV 以下,这是由于 GO 表面的羧基等官能团电离出负离子引起的。对于 Al₂O₃-APS,其 Zeta 电位在 -60 mV 到 +52 mV 之间,等电点位于 7.5~8.0 之间。当 pH > 8.0 时,GO 与 Al₂O₃-APS 在水中都呈负电性,由于缺少驱动力而不能进行自组装。当 pH < 7.0 时,Al₂O₃-APS 表面的硅烷偶联剂一端的氨基(-NH₂)与氢离子(H⁺)发生反应生成 NH₃⁺,因而带正电荷,此时,GO 与 Al₂O₃-APS 在水中呈相反电性进而在静电作用力下自组装 Al₂O₃/GO 粉体。同时,从图 1 还可以看出,当 pH 在 3~4 范围内时,GO 与 Al₂O₃-APS 的电荷极性相反且此时的静电作用力最大。

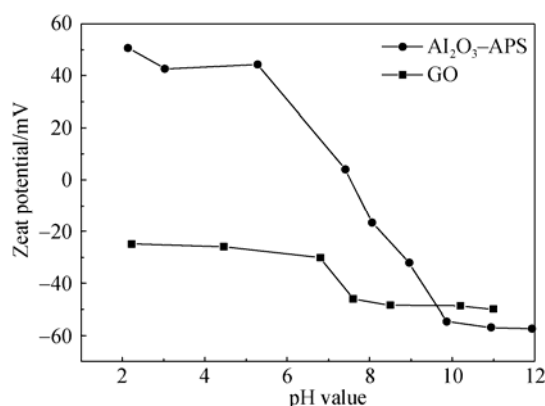


图 1 GO 和 Al₂O₃-APS 的 Zeta 电位曲线
Fig. 1 Zeta potentials of graphene oxide (GO) and Al₂O₃-APS

2.2 FT-IR 光谱分析

图2为原始Al₂O₃、Al₂O₃-APS、Al₂O₃/GO、GO和GS的红外光谱。从图2可见，Al₂O₃粉体在3427、1635、727、653、599、和520 cm⁻¹附近都有吸收峰，在727、653、599、和520 cm⁻¹附近的吸收峰是Al₂O₃的特征峰(晶格O²⁻振动吸收)，3427和1635 cm⁻¹附近的吸收峰分别是Al₂O₃表面吸附水后羟基化形成-OH的伸缩振动吸收峰和弯曲振动吸收峰。对于Al₂O₃-APS，由于接枝到Al₂O₃表面上偶联剂量很少，故Al₂O₃本体特征峰依然可见，但3427 cm⁻¹附近的吸收峰强度增强，说明偶联剂与Al₂O₃发生了较强的化学作用，偶联剂的硅醇键与Al₂O₃表面的-OH键合形成羟基二聚体。2933和2835 cm⁻¹处吸收峰分别是偶联剂中的-CH₂的反对称和对称伸缩振动吸收峰；1485 cm⁻¹处的吸收峰是-CH₂弯曲振动引起；1562 cm⁻¹处是氨基的弯曲振动吸收峰，氨基的伸缩振动吸收峰应该在3500~3300 cm⁻¹区间，它与-OH的伸缩振动吸收峰发生了重叠；1328 cm⁻¹处为氨基中C-N的伸缩振动吸收峰；通过比较可以看出：经γ-氨丙基三乙氧基硅烷表面处理后的Al₂O₃在1000 cm⁻¹处出现了一个峰，此峰为Si-O-Si长链特征峰，这是由于γ-氨丙基三乙氧基硅烷水解后生成的硅醇X-Si(OH)₃在一定条件下与Al₂O₃表面的羟基-OH发生缩合反应生成的-Si-O-键导致的，说明γ-氨丙基三乙氧基硅烷成功接枝到Al₂O₃表面。对于GO，在3460和1624 cm⁻¹的振动峰是GO吸附水分子形成-OH基的伸缩振动引起的吸收峰和弯曲振动吸收峰。此外，在1720、1223和1051 cm⁻¹分别出现了羧基(C=O)和环氧官能团的(C-OH伸缩振动，C-O-C伸缩振动)吸收峰，表明在石墨粉的氧化过程中，石墨的共轭p轨道系统被破坏和含氧官能团插入碳骨架。GS在1720、1223和1051 cm⁻¹的震动吸收峰减弱或消失，表明GO已成功还原成GS。另外，从图2可见，Al₂O₃/GO复合粉体的红外光谱曲线具有改性Al₂O₃的特征峰，说明GO包覆在Al₂O₃颗粒的表面上。

2.3 物相分析

图3a为石墨、氧化石墨烯和石墨烯的X射线衍射(XRD)谱。从图3a可见，纯石墨具有很好的结晶程度，晶面间距d=3.3656，为碳原子以sp²杂化形成具有片层结构的六方晶体，并在2θ=26°附近有一很强且尖锐的衍射峰，这是石墨(002)面的衍射峰。GO在2θ=26°附近峰几近消失，并在2θ=10°附近出现一较强的衍射峰，这是GO(001)面的衍射峰，且其衍射峰的强度均远低于石墨(002)面的，表明

GO的结构有序性降低，石墨被氧化成GO。GS在2θ=26°附近出现一个宽泛的弱峰，表明GO已成功还原成GS。

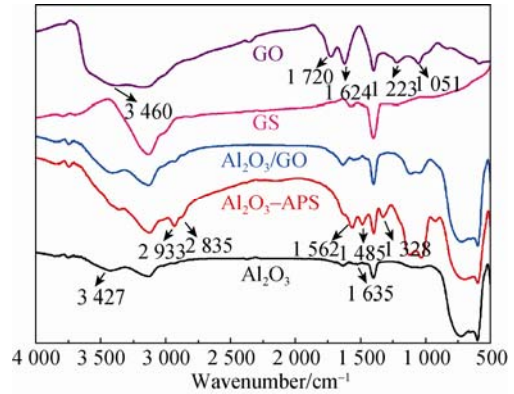
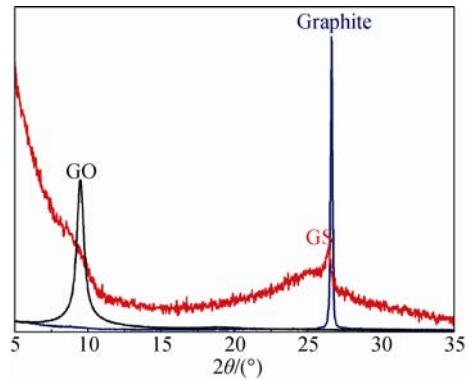
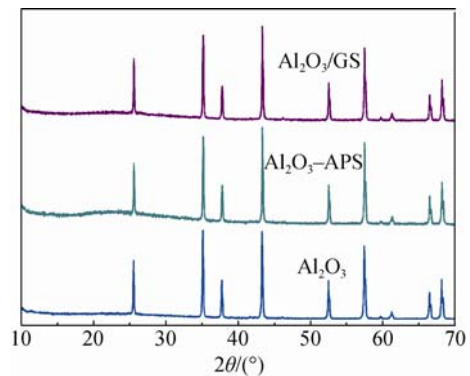


图2 粉体的红外光谱
Fig. 2 FT-IR spectra of powders

图3b为Al₂O₃、Al₂O₃-APS和Al₂O₃/GS的XRD谱。从图3b可见，原始Al₂O₃与Al₂O₃-APS粉体具有类似的XRD谱，表明表面改性不会改变Al₂O₃粉体的内部晶体类型。对Al₂O₃/GS复合粉体，GS在2θ=24.2°的衍射峰消失，但Al₂O₃的主要衍射峰依然存在，表明GS包覆在Al₂O₃表面上。



(a) Graphite, GO and GS



(b) Al₂O₃, Al₂O₃-APS and Al₂O₃/GS
GS represent grapheme.

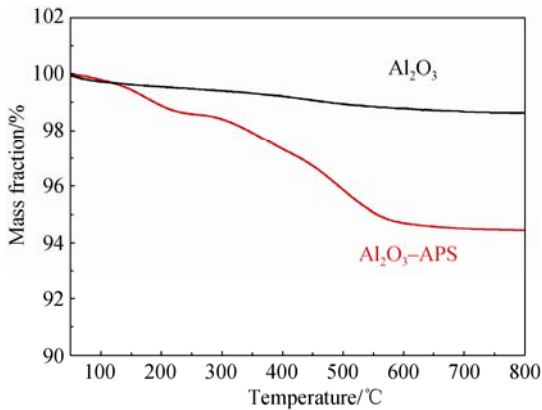
图3 样品的XRD谱

Fig. 3 XRD patterns of samples

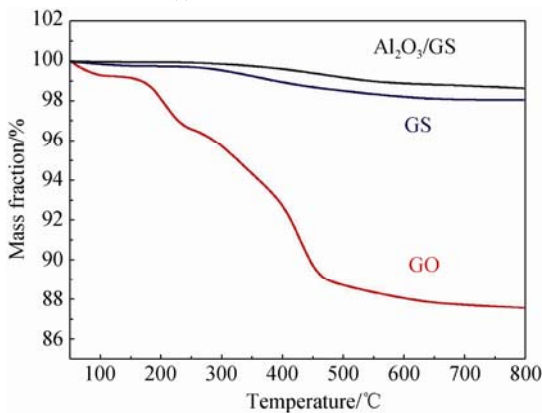
2.4 TG分析

经 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷改性前后 Al_2O_3 粉体加热到 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 的热失重分析(TG)曲线如图 4a 所示。从图 4a 可见, 在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 以下, 原始 Al_2O_3 粉体已出现质量损失, 这主要由 Al_2O_3 粉体表面的吸附水加热分解引起。同原始 Al_2O_3 粉体相比, 经 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷改性后, Al_2O_3 粉体质量损失率约 5.6%, 主要为 Al_2O_3 表面接枝的 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷受热分解造成的。因此, 可确认硅烷偶联剂被成功接枝到 Al_2O_3 表面, 接枝率约为 5.6%。

图 4b 为 GO、GS 和 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GS}$ 的 TG 曲线。从图 4b 可见: GO 在低于 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 以下, 就已经有质量损失, 这是由以共价键 π - π 吸附在 GO 表面上的水分子受热挥发引起的。当温度接近 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 时, GO 出现急剧质量损失, 这是由于 GO 中含氧官能团热分解引起。此外, GS 在加热过程中只有轻微的质量损失(1.4%), 表明 GO 表面的大量含氧官能团在经水合肼还原过程中被还原, 因此, GS 的热稳定性要高于 GO。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GS}$ 复合粉体由于具有残余的硅烷偶联剂和没有被完全还原的含氧官能团, 在加热过程中也出现较小的质量损失(1.2%)。



(a) Al_2O_3 and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-APS}$



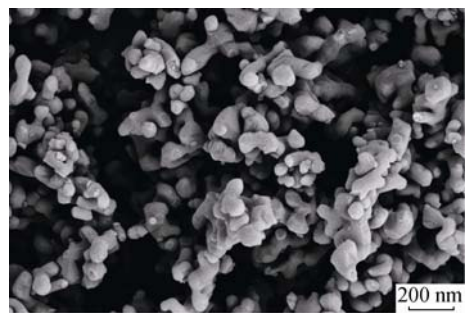
(b) GO, GS and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GS}$

图 4 样品的 TG 曲线

Fig. 4 TG curves of samples

2.5 粉体微观形貌分析

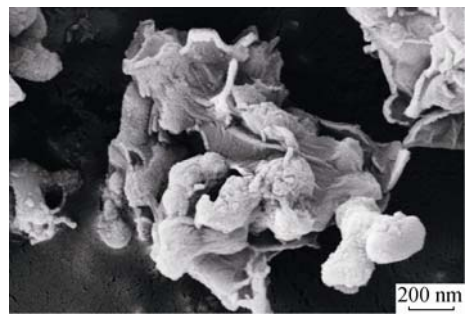
图 5 为原始 Al_2O_3 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-APS}$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GO}$ 核壳结构复合粉体的扫描电子显微镜(SEM)照片。由图 5a 和图 5b 可见, 原始 Al_2O_3 粉体表面粗糙, 具有较大团聚体, 大小分布不均, 而经 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷改性处理后的 Al_2O_3 颗粒分散状况较好, 颗粒基本呈分散状, 很少有团聚现象, 这也说明 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷不但可以使 Al_2O_3 颗粒表面带有正电荷, 而且还具有分散 Al_2O_3 粉体的作用。图 5c 是 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GO}$ 核壳结构复合粉体的形貌 SEM 照片, Al_2O_3 表面出现了类似于薄膜状的褶皱结构, 而这种结构与 GO 的微观形貌相一致, 这也证明了 GO 成功包覆在 Al_2O_3 表面上。



(a) Al_2O_3



(b) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-APS}$



(c) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GO}$

图 5 复合粉体的 SEM 照片

Fig. 5 SEM image of composite powders

图 6 为 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GO}$ 复合粉体的 TEM 照片。从图 6 可见, Al_2O_3 颗粒周围被褶皱状的 GO 所包围, GO 片层类似薄纱, 且存在大量的褶皱, 这是由于氧化

石墨的表面存在大量的含氧基团,使其在水中分散剥离成单层的GO,而石墨中平面结构的 sp^2 杂化碳原子,由于连接了含氧基团,所以转变成了 sp^3 杂化碳原子^[15],且二维的结构在能量上难以维持,会向稳定的三维结构转变,因此,GO表面会有褶皱,这与SEM照片观察到微观形貌是一致的。

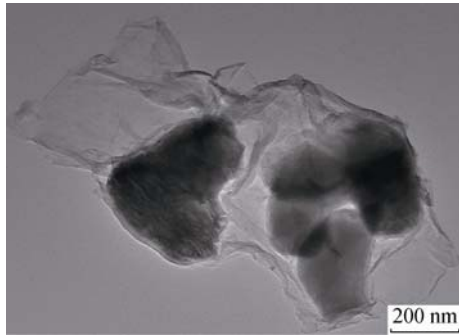


图6 Al_2O_3/GO 的TEM照片
Fig. 6 TEM image of Al_2O_3/GO

2.6 Raman 光谱分析

Raman 光谱被广泛应用于碳族材料的表征,这是由于碳族材料的电子共轭结构和碳-碳双键可以产生强度很高的Raman峰,所以GO的还原由Raman光谱进一步得到证实。图7为GO、GS和 Al_2O_3/GS 的Raman光谱。从图7可见,GO的Raman光谱出现了2个典型的峰,分别是 1597 cm^{-1} 处对应的G峰和 1359 cm^{-1} 处对应的D峰,两峰的强度比值 I_D/I_G 为0.85。同GO的Raman光谱相比,GS的G峰由 1597 cm^{-1} 迁移至 1585 cm^{-1} ,而D峰的位置由 1359 cm^{-1} 移动至 1357 cm^{-1} ,这是由于GO在还原过程中,片层上的碳键断裂,导致GS表面缺陷增多,且平面尺度减小所造成的,这说明GO被还原成GS^[16]。 Al_2O_3/GS 的Raman光谱由于 Al_2O_3 颗粒的存在,使得典型特征峰变弱。另外,GS和

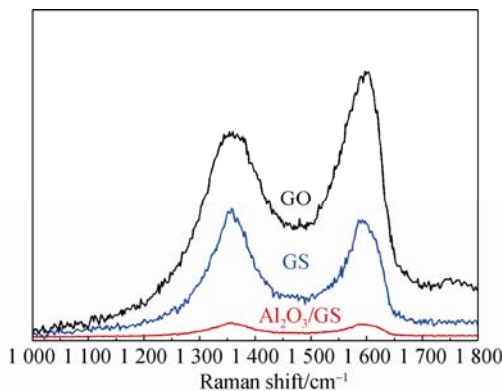


图7 GO、GS and Al_2O_3/GS 的Raman 光谱
Fig. 7 Raman spectra of GO, GS and Al_2O_3/GS

Al_2O_3/GS 的 I_D/I_G 比值相较于GO的 I_D/I_G 比值增大,

表明部分 sp^3 杂化转为 sp^2 杂化。此外,D峰的增强,表明在还原过程中, $-OH$ 、 $-COOH$ 等含氧基团的消失,引起某些部位化学键的断裂,使得缺陷增多。

2.7 力学性能分析

图8为 Al_2O_3/GS 复合陶瓷的抗弯强度和断裂韧性变化曲线。从图8可以看出,相比纯 Al_2O_3 陶瓷, Al_2O_3/GS 复合陶瓷的力学性能有了显著提高。当GS在 Al_2O_3/GS 复合粉体中的质量分数为0.75%时, Al_2O_3/GS 复合陶瓷的抗弯强度和断裂韧性比纯 Al_2O_3 陶瓷的各自提高了58.8%和105.4%,分别达到 460.8 MPa 和 $7.9\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。 Al_2O_3/GS 复合粉体可以改善 Al_2O_3 陶瓷的力学性能,并且对复合陶瓷具有良好的补强增韧作用。

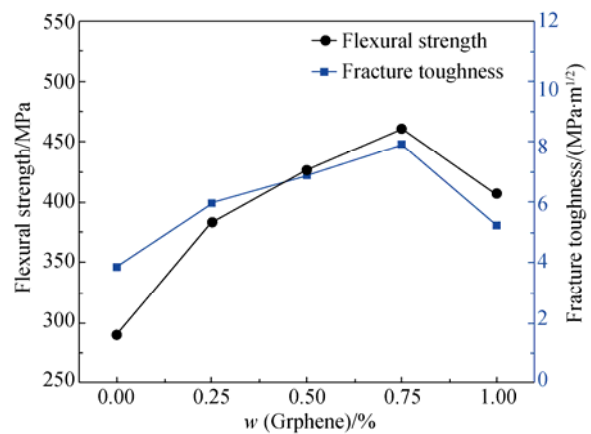


图8 Al_2O_3/GS 复合陶瓷材料的力学性能
Fig. 8 Mechanical properties of Al_2O_3/GS composite ceramic material

3 结论

1) 通过对 Al_2O_3 进行表面硅烷改性, γ -氨丙基三乙氧基硅烷成功接枝到 Al_2O_3 的表面,其接枝率约为5.6%。

2) 当pH为3~4时,GO和 Al_2O_3 -APS所带电荷极性相反且两者间的静电作用力最大,此时静电自组装更容易进行。

3) 当GS在 Al_2O_3/GS 复合粉体中的质量分数为0.75%时, Al_2O_3/GS 复合陶瓷材料的抗弯强度和断裂韧性比纯 Al_2O_3 陶瓷分别提高了58.8%和105.4%,分别达到 460.8 MPa 和 $7.9\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。 Al_2O_3/GS 复合粉体可以改善 Al_2O_3 陶瓷材料的力学性能,并且对复合陶瓷材料具有良好的补强增韧作用。

参考文献:

[1] BULTER S Z, HOLLEN S M, CAO L, et al. Progress, challenges, and opportunities in two-dimensional materials beyond graphene[J]. *ACS*

- Nano, 2013, 7(4): 2898–2926.
- [2] BOLOTIN K I, SIKES K J, JIANG Z, et al. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene[J]. *Solid State Commun*, 2008, 146(9): 351–355.
- [3] STOLLER M D, PARK S, ZHU Y, et al. Graphene-based ultracapacitors[J]. *Nano Lett*, 2008, 8(10): 3498–3502.
- [4] BALANDIN A A, GHOSH S, BAO W, et al. Superior thermal conductivity of single-Layer graphene[J]. *Nano Lett*, 2008, 8(3): 902–907.
- [5] 周春玉, 曾亮, 吉莉, 等. 石墨烯及其复合材料导热性能的研究现状[J]. *材料开发与应用*, 2010, 25(6): 94–100.
ZHOU Chunyu, ZENG Liang, JI Li, et al. 2010, 25(6): 94–100.
- [6] LEE C, WEI X, KYSAR J W, et al. Measurement of the elastic properties and Intrinsic strength of monolayer graphene[J]. *Science*, 2008, 321(5887): 385–388.
- [7] GAO W, MAJUMDER M, ALEMANY L B, et al. Engineered graphite oxide materials for application in water purification[J]. *Acs Appl Mater Interf*, 2011, 3(6): 1821–1826.
- [8] ZHOU G, WANG D, YIN L, et al. Oxygen bridges between NiO nanosheets and graphene for improvement of lithium storage[J]. *Acs Nano*, 2012, 6(4): 3214–3223.
- [9] SRIVASTAVA R K, SRIVASTAVA S, NARAYANAN T N, et al. Functionalized multilayered graphene platform for urea sensor[J]. *Acs Nano*, 2012, 6(1): 168–175.
- [10] ZHANG S, HAO Y, LIAO H, et al. Polyelectrolyte- induced reduction of exfoliated graphite oxide: a facile route to synthesis of soluble graphene nanosheets[J]. *Acs Nano*, 2011, 5(3): 1785–1791.
- [11] CHEN Guangyi, WANG Dejin, LIANG Ce, et al. One-step synthesis, characterization and optical property of graphene-silver selenide nanocomposite [J]. *Rare Met Mater Eng*, 2012, 41(7): 1153–1155.
- [12] WU M C, DEOKAR A R, LIAO J H, et al. Graphene-based photothermal agent for rapid and effective killing of bacteria[J]. *Acs Nano*, 2013, 7(2): 1281–1290.
- [13] FAN Y C, WANG L J, LI J L, et al. Preparation and electrical properties of graphene nanosheet/Al₂O₃ omposites[J]. *Carbon*, 2010, 48(6): 1743–1749.
- [14] HUMMERS J R, OFFEMAN R E. Preparation of graphitic oxide[J]. *J Am Chem Soc*, 1958, 80(6): 339–1339.
- [15] LEE D W, SEO J W. Formation of phenol groups in hydrated graphite oxide[J]. *J Phys Chem C*, 2011, 115(25): 12483–12486.
- [16] A C Ferrari, J C Meyer, V Scardaci, et al. Condensed matter: electronic properties, etc.-raman spectrum of graphene and graphene layers[J]. *Phys Rev Lett*, 2006, 97(18): 187401–187401.