

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2017.03.012

石墨烯改性环氧树脂过程中快速纯化 功能化石墨烯的方法

史军华¹, 胡伟达², 陈宪宏²

(1. 湖南工业大学 包装与材料工程学院, 湖南 株洲 412007;

2. 湖南工业大学 冶金与材料工程学院, 湖南 株洲 412007)

摘要: 利用电荷平衡原理, 在功能化石墨烯改性环氧树脂的过程中, 设计了一种通过添加少量电解质溶液破坏功能化石墨烯体系的电荷平衡, 以加速功能化氧化石墨烯的沉降速率, 从而在低速离心条件下快速去除双酚 A (BPA) 功能化石墨烯 (BPA-GO) 中存在的过量 BPA 的方法。同时, 采用传统的透析法与之进行对比实验, 选用红外光谱仪、紫外-可见分光光度计对两种方法的纯化效果进行了分析, 且采用离心分离法探讨了转速对所提方法分离效果的影响。结果表明, 所提出的纯化方法对样品的结构没有产生影响, 且所提方法相比于传统的透析法, 不仅纯化效率较高、效果较好、对设备要求较低, 而且具有适用于工业化生产的优点。

关键词: 功能化石墨烯; 双酚 A; 纯化; 电荷平衡

中图分类号: TQ342⁺.743

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2017)03-0069-06

A Rapid Purification Method of Functionalized Graphene in the Process of Modified Epoxy Resin with Graphene

SHI Junhua¹, HU Weida², CHEN Xianhong²

(1. School of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;

2. School of Metallurgy and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: Based on the charge balance theory, in the course of modified epoxy resins with function-graphene, a new purification method has been proposed by adding a slight amount of electrolyte to destroy the charge balance of the function-graphene, thus accelerating the deposition rate of functionalized graphene oxide, and rapidly removing the excess BPA of the BPA functioned graphene (BPA-GO) under a low speed centrifugation. At the same time, a contrast experiment has been carried out with the traditional dialysis method adopted, and an analysis of the purification effect of the two methods has been made by using infrared spectroscopy and UV VIS spectrophotometer, followed by a tentative investigation into the effect of rotating speeds on the separation efficiency of the method by using centrifugal separation. The results show that the proposed method has no negative effects on the structure of the samples. Compared with the

收稿日期: 2017-02-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51374102), 湖南省自然科学基金资助项目 (14JJ5020), 湖南省教育厅创新平台开放基金资助项目 (16K025)

作者简介: 史军华 (1988-), 男, 湖南郴州人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为石墨烯功能化与纳米复合材料, E-mail: 431021a002k.cdb@sina.cn

通信作者: 陈宪宏 (1966-), 男, 湖南汨罗人, 湖南工业大学教授, 博士, 主要从事能源材料与聚合物基复合材料方面的研究, E-mail: 5519790@qq.com

traditional method, the dialysis method exhibits its own advantages, with a high purification efficiency, low equipment requirements, and practical feasibility of industrial production.

Keywords: functionalized graphene; BPA; purification; charge balance

1 研究背景

近年来,关于石墨烯/环氧树脂纳米复合材料的研究已经成为材料科研工作者们研究的热点。研究者冀望利用石墨烯在力学、电学、热学等^[1-5]方面的优异性能,改善环氧树脂(epoxy resin, EP)的脆性,提高其热稳定性能,并赋予其导电性能。然而石墨烯与EP的简单共混,存在分散不均匀、稳定性不好、两相界面结合不佳等缺陷,严重影响了其在EP中的改性效果^[6-7]。目前解决此问题常用且较佳的办法是对石墨烯进行功能化(或表面修饰)^[8-10]。例如, Song S. H. 等^[11]利用PBA(pyrenebutyric acid)功能化石墨烯改性EP,制备了EP纳米复合材料,并以实验证实其储能模量相比纯EP的提高了100%; Y. T. Park 等^[12]以添加质量分数为0.04%的ATBN(amine-terminated butadiene acrylonitrile)接枝氧化石墨烯到EP中,发现接枝后产物的冲击强度提高了52%。如何将功能化后的石墨烯进行纯化并用于对EP的改性,这是从事此类工作的研究者们必须考虑且无法回避的问题。

目前,纯化功能化石墨烯的方法主要有抽滤洗涤法^[13]、高速离心洗涤法^[14]和透析纯化法^[15]3种。这3种纯化方法各有优劣,且均存在一些不足之处,如抽滤洗涤法的处理过程耗时较长;高速离心洗涤法的设备要求相对较高,因而难以实现工业化生产;透析纯化法的纯化过程耗时较长,并且需要消耗大量的溶剂,不利于环保等。可见,在规模化生产过程中,这些纯化方法均存在一定的弊端,因而影响了石墨烯的工业化应用进程。另一方面,随着冷冻干燥技术的不断发展,功能化石墨烯在工业生产中的应用越来越广泛^[16-17],这为石墨烯工业化应用进程的迈进增加了新动能。

据报道^[18],功能化石墨烯通常呈现非电中性。基于此,本研究拟针对课题组采用双酚A(bisphenol A, BPA)以及氧化石墨烯(graphene oxide, GO)制备功能化氧化石墨烯(BPA-GO)过程中,去除BPA-GO中多余的BPA(也是其它功能化石墨烯后续应用中必须解决的问题)的方法进行探讨。所提出的方法是利用电荷平衡原理,将一定浓度的NaCl溶液添加到BPA-GO溶液体系中,以破坏原BPA-GO

溶液体系的平衡,大幅度加速BPA-GO的沉降速率,进而达到快速提纯的目的。同时,采用透析纯化法与之进行对比实验,采用红外光谱仪、紫外分光光度计等对两种方法的纯化效果进行对比分析,以验证所提方法的有效性,以期对石墨烯的功能化提供一定的理论参考。

2 实验部分

2.1 实验材料与仪器

1) 实验材料

天然石墨,工业级,青岛恒利得有限公司生产;双酚A(BPA),工业级,岳阳石油化工总厂生产;浓硫酸、浓盐酸、磷酸、丙酮、无水乙醇、双氧水(体积分数为30%),均为分析纯,天津市恒兴化学试剂制造有限公司生产;

NaCl,分析纯,湖南汇宏试剂有限公司生产;

透析袋,截留分子量为8 000~14 000,上海新睿生物科技有限公司生产。

2) 主要仪器

低速离心机,LD5-2A型,北京雷勃尔有限公司生产;

红外光谱仪(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR), Nicolet380型,美国Nicolet公司生产;

紫外-可见分光光度计(ultraviolet-visible, UV-vis), Lambda950型,美国Pirkin Elmer公司生产。

2.2 BPA功能化石墨烯样品的制备

取0.5 g氧化石墨烯(GO,采用Hummer^[19]法制备)放入盛有100 mL丙酮的烧杯(容量为250 mL)中,并超声处理2 h;然后将其添加到安装了反应装置的250 mL三口烧瓶中,搅拌并通入N₂;10 min后添加0.5 g BPA,且用恒温水浴锅加热,于75 °C下出现回流现象;在此温度下恒温并滴加20 mL质量分数为5%的HCl溶液作为催化剂;保温反应12 h后冷却至室温,即制备出BPA-GO。将所得功能化材料按照体积之比为4:4:1:1的比例分为4份,依次装入标有A、B、C、D标签的烧杯中,备用。

2.3 BPA-GO的纯化

2.3.1 电解质沉降低速离心纯化法(标记为I法)

1) 将配制好的8 mL质量分数为1%的NaCl溶

液加入 A 烧杯中, 搅拌均匀后, 将烧杯中的溶液平均倒入 4 支洁净的刻度离心管中, 并向每支离心管中加入 80 mL 混合溶剂 (即体积之比为 1:2 的乙醇与蒸馏水混合液, 下同); 搅拌均匀后在转速为 3 000 r/min 的条件下离心 5 min, 分离并收集上层清液 (标记为 a); 接着在每支离心管中添加 80 mL 混合溶剂, 搅拌均匀后再离心洗涤 5 min, 分离并收集上层清液 (标记为 b); 该过程重复 4 次, 收集的上层清液分别用 c、d、e、f 标记;

2) 为了进一步去除 BPA-GO 中的 NaCl, 用 80 mL 的蒸馏水 (新蒸) 替代混合溶剂, 采用同样的操作方式继续提纯, 并选用浓度为 0.1 M 的 AgNO₃ 溶液为收集的上层清液的检测试剂, 重复洗涤过程直至上层清液中无白色 AgCl 沉淀出现为止; 该操作过程共进行了 2 次。

3) 将经过操作步骤 2) 后所获得的样品, 经冷冻干燥法处理, 即得提纯后的 BPA-GO 样品。

2.3.2 传统透析纯化法 (标记为 T 法)

该方法主要用于与 I 法进行比较, 按照文献 [20] 报道的方案进行。具体操作如下:

1) 将烧杯 B 中的反应物装入事先处理好的透析袋中, 并将其放入 500 mL 的烧杯中;

2) 向烧杯中加入 320 mL 混合溶剂作为透析液, 且每隔 6 h 换一次透析液, 纯化总时间为 120 h;

3) 分别收集纯化 6, 24, 48, 72, 96, 120 h 后的透析液, 并用 a*、b*、c*、d*、e*、f* 标记;

4) 将透析袋中的产物取出, 经冷冻干燥法处理, 即得提纯后的 BPA-GO 样品。

2.4 转速对离心分离效果的影响

1) 离心液的制备

向烧杯 C 中加入 2 mL 质量分数为 1% 的 NaCl 溶液和 80 mL 的混合溶剂, 搅拌均匀后备用。

对比样品的准备: 向烧杯 D 中加入 2 mL 蒸馏水和 80 mL 混合溶剂, 搅拌均匀后备用。

2) 离心实验

取 6 支洁净的 10 mL 离心试管, 将其平均分为 3 组 (分别用 I、II、III 标识), 并在每组的两支离心试管上分别以 1、2 作为标记。将上述 D 烧杯中的液体分别取 10 mL 放入每组的 1 号离心试管中; 将上述 C 烧杯中的液体分别取 10 mL 放入每组的 2 号离心试管中。将 3 组离心试管分别在不同的转速下 (I 组为 1 000 r/min; II 组为 2 000 r/min; III 组为 3 000 r/min) 离心 5 min 后取出观察, 并用相机拍照记录。

2.5 样品的测试与表征

取少量干燥后的样品, 将其与 KBr 混合压片,

然后利用 Nicolet380 型红外光谱仪对其进行红外光谱测试, 扫描范围为 400~4 000 cm⁻¹。

取 I 法和 T 法中收集的液体, 利用 Lambda950 型紫外可见分光光度计进行紫外吸光测试, 扫描范围为 225~400 nm。

3 结果与讨论

3.1 红外光谱分析

图 1 所示为实验所得 GO (见图中曲线 a)、BPA-GO (b 为 I 法样品曲线; c 为 T 法样品曲线) 的 FT-IR 图谱。

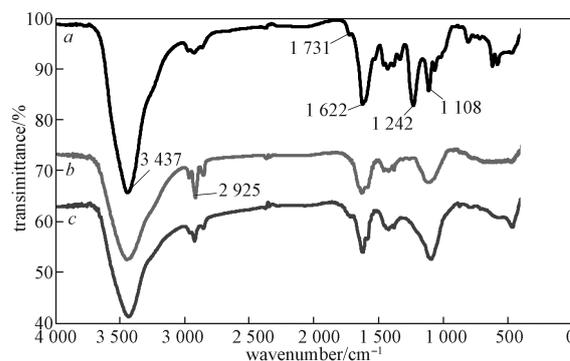


图 1 GO 和 BPA-GO 的红外光谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of GO and BPA-GO

由图 1 可以得知, GO 在波数为 3 437 cm⁻¹ 和 1 622 cm⁻¹ 处出现了两个强的吸收峰 (见曲线 a), 分别归属于羟基 (-OH) 的伸缩振动特征吸收峰和弯曲振动特征吸收峰^[21], 这表明 GO 中含有羟基。

而其 1 731 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于羰基 (O=C) 的伸缩振动特征吸收峰, 来源于石墨烯在氧化过程所形成的羧酸基团中的羰基^[22]。1 242 cm⁻¹ 处的吸收峰显示 GO 上有环氧基团的存在, 而峰位为 1 108 cm⁻¹ 处为由酚羟基上 C-O 键的伸缩振动所产生的特征吸收峰^[23]。上述结果与已有文献 [24] 报道的 GO 结果相吻合。

与 GO 的 FT-IR 曲线相比, BPA-GO 的红外光谱图 (图 1 中曲线 b 和 c) 中, 1 242 cm⁻¹ 处已观察不到环氧基团的特征吸收峰; 与此同时, 在 1 108 cm⁻¹ 处 C-O 键的伸缩振动特征吸收峰明显增强。此外, 在波数为 2 925 cm⁻¹ 处出现了一个新的吸收峰 (归属于 -CH₃ 典型的特征吸收峰), 说明 BPA 已被接枝到了 GO 表面。比较曲线 b 与 c 可以发现, 两者曲线变化几乎一致, 说明两种纯化方法 (I 法与 T 法) 对样品的结构均没有产生影响。

3.2 紫外分光光度分析

紫外分光光度法是一种简单、有效的用于检测 BPA 的常用方法^[25],可以检测出液体中含量为 4.5×10^{-9} M 的 BPA^[26]。利用紫外-可见分光光度计对纯化过程中收集到的各样品溶液进行检测,所得到的结果如图 2 所示。

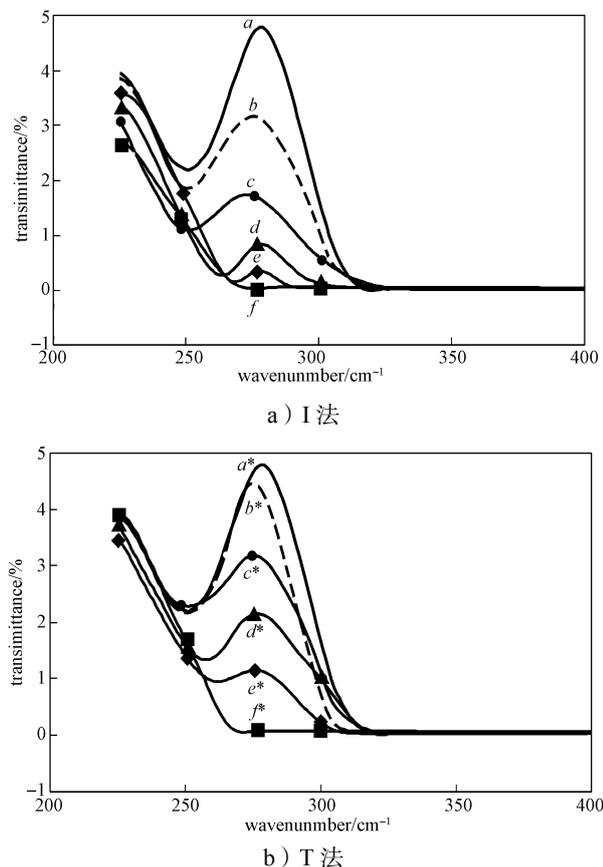


图 2 收集溶液样品的紫外-可见分光光度图

Fig. 2 UV-vis spectra of the solution sample

由图 2a 可以得知,经 I 法纯化后的各样品溶液均在波数为 278 cm^{-1} 处出现了一个明显的特征吸收峰,该峰属于 BPA 的特征吸收峰^[27]。由图 2a 还可以发现,随着离心洗涤次数的增加,该处吸收峰的强度越来越弱,峰高越来越低。这说明随着洗涤次数的增加,体系中 BPA 的含量越来越少,经过第 6 次纯化处理后(图中的 *f* 曲线),该特征吸收峰已观察不到,表明该体系经过 6 次纯化处理后,已将体系中过量的 BPA 去除干净。

图 2b 显示的是经 T 法纯化过程中所得到的样品溶液的 UV-vis 图谱。对比图 a 和 b 可知,经 T 法纯化后的样品溶液的 UV-vis 图谱所呈现的规律与 I 法的吻合,不同的是要经过 20 次更换混合液,处理 120 h (5 d) 后才能全部去除体系中过量的 BPA (图中的 *f** 曲线)。

值得指出的是,去除体系中过量的 BPA, T 法花

费了 5 d 时间,消耗了约 2 133 mL 的乙醇;而 I 法只用了 1 h,消耗了约 640 mL 的乙醇。由此不难看出,与传统的透析法 (T 法) 相比,本文所提方法 (I 法) 不仅大幅度缩短了纯化时间,提高了纯化效率,而且节省了大量的有机溶剂,降低了纯化成本,同时也显著减少了对环境的污染。

3.3 转速对 I 法分离效果的影响与分析

在纯化过程中,GO 及 BPA-GO 通常均采用溶剂或混合溶剂来处理。在溶液体系中,因其粒径较小、质量较轻,通常需要采用高速离心处理(转速大于 10 000 r/min,离心时间为 30 min 左右^[28])才能将其纯化,这在工业化生产中难以实现,同时也成为石墨烯在工业化应用进程中的一个重要瓶颈。为此,本研究探讨了在低速条件下,转速对 I 法配制的 BPA-GO 混合溶液分离效果的影响(样品的制备参见 2.4)。图 3 所示为不同转速下混合溶液分离效果的照片(其中 1 号样品为未加电解质溶液的试样,2 号样品为加有电解质溶液的试样)。

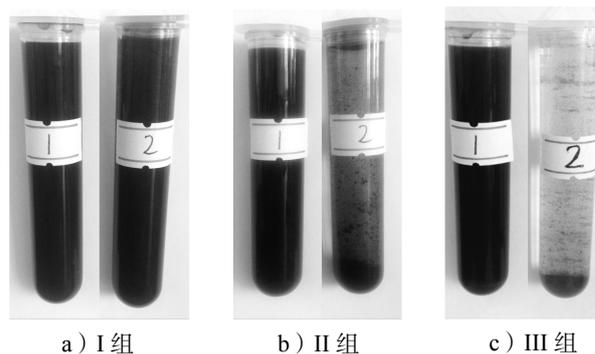


图 3 不同转速下的样品离心分离效果

Fig. 3 Effects of centrifugal separation at different rotating speeds

由图 3 可知,转速对 1 号样品的纯化分离几乎没有效果;对 2 号样品而言,在转速为 1 000 r/min 条件下,与 1 号样品的结果相同,观察不到明显的变化(见图 3a);而当转速提高到 2 000 r/min 时,可以发现,出现了明显的沉降与分离现象(见图 3b),在试管底部可以观察到大量的黑色物质,液相中存在大小不同的黑色颗粒状或者絮状物,说明离心分离不完全;当转速达到 3 000 r/min 时,可以看到黑色物质几乎全部沉积到了试管底部,且液相部分非常清亮(见图 3c),表明其离心分离效果较好。

之所以能使 GO 及功能化后的 GO 在低速离心条件下实现沉降与分离,是因为 GO (或 BPA-GO) 分散在水溶液时,GO (或 BPA-GO) 上的一些官能团会发生电离作用^[29],使其带负电荷而相互排斥,从而能稳定地分散在溶液体系中。当往溶液中添加

NaCl 溶液后, Na^+ 会中和 BPA-GO 表面的负电荷, 破坏体系的电荷平衡, 导致 BPA-GO 在分子力的作用下发生团聚现象^[30], 进而实现其在较低转速条件下被离心分离。

对比实验事实表明, NaCl 的添加是促使 BPA-GO 在低速离心条件下沉降的唯一原因, 这可从源头上解决 GO 及功能化后的 GO 在工业化生产中分离困难的技术瓶颈。

4 结论

本文利用电荷平衡原理, 提出将一定浓度的 NaCl 溶液添加到 BPA-GO 溶液体系中, 以破坏原 BPA-GO 溶液体系的平衡, 加快 BPA-GO 的沉降速度, 进而达到快速提纯的目的。经过上述实验结果与分析, 可得出如下结论:

1) 红外光谱分析结果表明, 所提出的纯化方法对样品的结构没有产生影响;

2) 紫外-可见分光光度分析结果表明, 纯化 0.4 g 石墨烯的功能化产物, 电解质沉降低速离心纯化法只花费了 1 h, 消耗 640 mL 的有机溶剂, 与传统的透析法 (T 法, 历时 5 d, 耗费 2 133 mL 有机溶剂) 相比, 不仅大幅度缩短了纯化时间, 提高了纯化效率, 而且节省了大量的有机溶剂, 减少了对环境的污染;

3) 转速对样品离心分离效果影响结果表明, 所提方法对设备要求较低, 在转速为 3 000 r/min 时即可以得到较好的分离纯化效果, 具有适用于工业化生产的优点。

可见, 利用电荷平衡原理, 通过添加少量电解质溶液破坏功能化石墨烯体系的电荷平衡, 可加速功能化后的氧化石墨烯的沉降速度, 达到在低速离心条件下快速离心纯化功能化石墨烯的目的, 对推进石墨烯的工业化应用进程具有十分重要的意义。

参考文献:

- [1] POTTS J R, DREYER D R, BIELAWSKI C W, et al. Graphene-Based Polymer Nanocomposites[J]. *Polymer*, 2011, 2(1): 5-25.
- [2] NOVOSELOV K S, FALKO V I, COLOMBO L, et al. A Roadmap for Graphene[J]. *Nature*, 2012, 490(7419): 192-200.
- [3] CHANDRASEKARANA S, FAIELLA G, PRADO L A S A, et al. Thermally Reduced Graphene Oxide Acting as a Trap for Multiwall Carbon Nanotubes in Bi-Filler Epoxy Composites[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2013, 49(6): 51-57.
- [4] 胡忠良, 李雪峰, 刘伟健, 等. 石墨烯材料的结构、性质及表征解析[J]. *湖南工业大学学报*, 2016, 30(3): 58-62.
HU Zhongliang, LI Xuefeng, LIU Weijian, et al. An Analysis of Graphene Materials' Physical Structures, Properties and Superficial Characteristics[J]. *Journal of Hunan University of Technology*, 2016, 30(3): 58-62.
- [5] 潘长宁, 何军, 钟春良. 石墨烯纳米条带的热电性质研究[J]. *湖南工业大学学报*, 2016, 30(2): 68-71.
PAN Changning, HE Jun, ZHONG Chunliang. Study on Thermoelectric Properties of Graphene Nanoribbons[J]. *Journal of Hunan University of Technology*, 2016, 30(2): 68-71.
- [6] THROCKMORTON J A, PALMESE G R. Direct Preparation of Few Layer Graphene Epoxy Nanocomposites from Untreated Flake Graphite[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(27): 14870-14877.
- [7] WIJEWARDENA U K, BROWN S E, WANG X A. Epoxy-Carbonyl Conformation of Graphene Oxides[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 2016, 120(39): 22739-22743.
- [8] LIAO W H, YANG S Y, WANG J Y, et al. Effect of Molecular Chain Length on the Mechanical and Thermal Properties of Amine-Functionalized Graphene Oxide/Polyimide Composite Films Prepared by in Situ Polymerization[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(3): 869-877.
- [9] XUE Yuhua, LIU Yong, LU Fan, et al. Functionalization of Graphene Oxide with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) for Multifunctional Applications[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2012, 3(12): 1607-1612.
- [10] LIAO Shuhang, LIU Polan, HSIAO Minchien, et al. One-Step Reduction and Functionalization of Graphene Oxide with Phosphorus-Based Compound to Produce Flame-Retardant Epoxy Nanocomposite[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(12): 249-259.
- [11] SONG S H, PARK K H, KIM B H, et al. Enhanced Thermal Conductivity of Epoxy-Graphene Composites by Using Non-Oxidized Graphene Flakes with Non-Covalent Functionalization[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(5): 732-737.
- [12] PARK Y T, QIAN Y, CHAN Y, et al. Epoxy Toughening with Low Graphene Loading[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(4): 575-585.
- [13] HU Haixiong, HU Zhongai, REN Xiaoying, et al. Non-Covalent Functionalization of Graphene with Bisphenol A for High-Performance Supercapacitors[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2015, 33(2): 199-206.
- [14] SYDLIK S A. Effects of Graphene and Carbon Nanotube

- Fillers on the Shear Properties of Epoxy[J]. *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics*, 2013, 51(13): 997-1006.
- [15] CHEN Yunping, QI Yuanyuan, LIU Bin. Polyacrylic Acid Functionalized Nanographene as a Nanocarrier for Loading and Controlled Release of Doxorubicin Hydrochloride[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2013, 2013 (5): 3805-3816.
- [16] KOSTOGLON N, TZITZIOS V, KONTOS A G, et al. Synthesis of Nanoporous Graphene Oxide Adsorbents by Freeze-Drying or Microwave Radiation: Characterization and Hydrogen Storage Properties[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(21): 6844-6852.
- [17] XIAO Haihong, HUANG Chuanwei, FENG Yanfeng, et al. Research Situation and Development of Vacuum Freeze-Drying Technology[J]. *Chinese Medical Equipment Journal*, 2010, 31(7): 30-32.
- [18] HAYYAN M, ABOHAMAD A, ALSSADI A H, et al. Functionalization of Graphene Using Deep Eutectic Solvents[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2015, 10(1): 324-350.
- [19] MARCANO D C, KOSYNKIN D V, BERLIN J M, et al. Improved Synthesis of Graphene Oxide[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(8): 4806-4814.
- [20] QIU J, ZHANG R, LI J, et al. Fluorescent Graphene Quantum Dots as Traceable, pH-Sensitive Drug Delivery Systems[J]. *International Journal of Nanomedicine*, 2015, 10(1): 6709-6724
- [21] RAMACHANDRAN R, FELIX S, JOSHI G M, et al. Synthesis of Graphene Platelets by Chemical and Electrochemical Route[J]. *Materials Research Bulletin*, 2013, 48(10): 3834-3842.
- [22] ZHANG Fei, HOU Chengyi, ZHANG Qinghong, et al. Graphene Sheets/Cobalt Nanocomposites as Low-Cost/High Performance Catalysts for Hydrogen Generation[J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2012, 135(2/3): 826-831.
- [23] 邵桂林. 氧化石墨烯的制备与表征 [D]. 南京: 东华大学, 2012.
- SHAO Guilin. The Preparation and Characterization of Grapheme Oxide[D]. Nanjing: Donghua University, 2012.
- [24] GUO Y, BAO C, SONG L, et al. In Situ Polymerization of Graphene, Graphite Oxide, and Functionalized Graphite Oxide into Epoxy Resin and Comparison Study of On-the-Flame Behavior[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(13): 7772-7783.
- [25] 胡文兰, 刘建毅, 张倩. 双酚 A 测定方法的研究进展 [J]. *中国卫生检验杂志*, 2011, 21(2): 530-533.
- HU Wenlan, LIU Jianyi, ZHANG Qian. The Research Progress of Bisphenol-A's Determination Method[J]. *Chinese Journal of Health Laboratory Technology*, 2011, 21(2): 530-533.
- [26] 任霁晴, 贾大兵, 壮亚峰. 紫外分光光度法测定塑料制品中双酚 A [J]. *吉林化工学院学报*, 2007, 24(4): 40-42.
- REN Jiqing, JIA Dabing, ZHUANG Yafeng. Determination of Bisphenol-A in Plastic Produce Using Ultraviolet Adsorption Spectroscopy[J]. *Journal of Jilin Institute of Chemical Technology*, 2007, 24(4): 40-42.
- [27] 蒋小良, 黄承斌, 麦彩焕, 等. 食品包装材料中双酚 A 检测方法的研究进展 [J]. *包装与食品机械*, 2012, 30 (3): 55-59.
- JIANG Xiaoliang, HUANG Chengbin, MAI Caihuan, et al. Research Progress in Detection Method for Bisphenol A in Food Packaging Materials[J]. *Packaging and Food Machinery*, 2012, 30 (3): 55-59.
- [28] CHEN Jingqin, WANG Xiaoping, CEHN Tongsheng. Facile and Green Reduction of Covalently PEGylated Nanographene Oxide via a "Water-Only" Route for High-Efficiency Photothermal Therapy[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2014, 9(1): 86-96.
- [29] CHEN C, KONG W, DUAN H M, et al. Theoretical Simulation of Reduction Mechanism of Graphene Oxide in Sodium Hydroxide Solution[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(25): 12858-12864.
- [30] LI D, MULLER M B, GILJE S, et al. Processable Aqueous Dispersions of Graphene Nanosheets[J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3(2): 101-105.

(责任编辑: 廖友媛)