

# Hummers 法合成石墨烯的关键工艺及反应机理

Key Processes and Mechanism for Preparing Graphene by Hummers Method

任小孟<sup>1,2</sup>, 王源升<sup>3</sup>, 何 特<sup>4</sup>

(1 海军工程大学 化学材料系, 武汉 430033;

2 海军医学研究所, 上海 200433;

3 四川大学 高分子材料工程国家重点实验室, 成都 610065;

4 南昌航空大学 材料科学与工程学院, 南昌 330063)

REN Xiao-meng<sup>1,2</sup>, WANG Yuan-sheng<sup>3</sup>, HE Te<sup>4</sup>

(1 Department of Chemistry and Materials, Naval University of Engineering, Wuhan 430033, China; 2 Institute of Naval Medicine, Shanghai 200433, China;

3 State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering of China, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 4 School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

**摘要:** 采用经典的 Hummers 法合成石墨烯, 对合成温度、反应时间、氧化剂的添加量、还原剂的加入量等实验条件进行改变, 研究了影响合成的关键工艺。结果表明: 控制高温反应的温度在 90~100℃ 范围内是提高产率最为关键的因素。控制低温反应的温度接近 0℃, 中温反应的温度为 30~45℃, 保证反应时间分别大于 30min 和 60min, 并添加过量的氧化剂, 可以使产率得到一定的提高。

**关键词:** Hummers 法; 石墨烯; 氧化石墨烯; 产率

**doi:** 10.3969/j.issn.1001-4381.2013.01.001

**中图分类号:** TQ031.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2013)01-0001-05

**Abstract:** Graphene was prepared by the classic Hummers method. By changing reaction temperature, reaction time, oxidant addition and reductant addition, the key processes that influenced the preparation were studied. The result shows that keeping the high temperature stage in the range of 90-100℃ is the most important factor to ensure high yield. In order to improve yield, the low and intermediate temperature stages should be kept close to 0℃ and 30-45℃, and the reaction time should be longer than 30min and 60min respectively. Moreover, excess oxidants is also an important factor.

**Key words:** Hummers method; graphene; graphene oxide; yield

作为碳系材料家族的重要一员, 石墨烯(Graphene, GR)的发现在科学界中掀起了研究的热潮。GR 是单层碳原子层, 完美的 GR 是由  $sp^2$  杂化形成的稳定二维结构, 它只具有六边形单元。GR 这种独特的结构赋予其特殊的物理化学性质。其理论比表面积高达  $2600\text{m}^2/\text{g}$ , 室温下的电子迁移率为  $15000\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ , 热导率为  $3000\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ , 拉伸强度为  $1060\text{GPa}$ 。同时, 它还具有完美的量子隧道效应、半整数的量子霍尔效应等一系列优异的性质<sup>[1-4]</sup>。

研究人员经过大量研究, 发现 GR 可以通过固相、

液相和气相三种方式制得。固相法主要是指机械剥离法和外延生长法, 其中机械剥离法虽然能够得到较大尺寸的 GR, 但是质量不稳定; 外延生长法所需要的条件较为苛刻, 无法大量合成<sup>[5,6]</sup>。气相法主要有化学气相沉积、等离子增强、火焰法、电弧放电法等, 这些方法所需要的条件也都比较特殊, 无法实现规模化生产, 并且合成条件的调控较为复杂, 无法灵活进行工艺的调整<sup>[7]</sup>。液相法是目前采用较多的合成方法, 可分为氧化还原法、超声分散法、有机合成法和溶剂热法<sup>[8-10]</sup>。其中超声分散法的产率较低, 不能够大量合成; 有机合成法对设备要求较严格, 并

且稳定性差;溶剂热法得到的 GR 质量较差。氧化还原法所使用的设备简单,得到的 GR 质量相对稳定, Hummers 法是其中最具有代表性的工艺。虽然 Hummers 法被广泛采用,但在实际操作中,这种方法的步骤较多,对合成过程的影响因素较多,造成了其产率较低。

Hummers 法合成 GR 主要包括氧化石墨烯(Graphene Oxide, GO)的合成和 GR 的还原两个过程,本工作在经典的 Hummers 法基础上,对这两个过程造成影响的合成温度、反应时间、氧化剂的添加量、还原剂的加入量等因素进行了详细探讨,分析了合成条件对 GR 产率的影响,并在此基础上总结了 Hummers 法合成 GR 的反应机理。

## 1 实验

### 1.1 原料

鳞片石墨: 300 目, 青岛大和石墨有限公司;  $\text{NaNO}_3$ : 分析纯, 成都科龙化工试剂厂; 浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 98% (质量分数, 下同), 四川西陇化工有限公司;  $\text{KMnO}_4$ : 分析纯, 成都科龙化工试剂厂;  $\text{H}_2\text{O}_2$ : 30%, 成都科龙化工试剂厂; 水合肼: 分析纯, 成都科龙化工试剂厂。

### 1.2 氧化石墨烯的合成

按照经典的 Hummers 法, 称取 300 目鳞片石墨 5g 和  $\text{NaNO}_3$  2g 进行混合, 加入 120mL 浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  置于冰浴中加以搅拌, 30min 后加入 20g  $\text{KMnO}_4$ , 待反应 60min 后, 移入 40℃ 温水中继续反应 30min, 然后缓慢加入 230mL 去离子水, 并保持反应温度为 98℃, 搅拌 5min 后加入适量  $\text{H}_2\text{O}_2$  至不产生气泡, 趁热过滤, 并用去离子水和 5% 的盐酸进行多次洗涤至中性, 离心后在 60℃ 真空干燥箱中充分干燥即得氧化石墨。将氧化石墨分散在水中, 得到棕黄色溶液, 用超

声处理 1h 即得 GO。

### 1.3 石墨烯的还原

称取 0.1g GO 溶解于 50g 去离子水中, 得到棕黄色悬浮液, 在超声条件下分散 60min, 得到稳定分散液, 加热分散液至 80℃ 并滴加水合肼 2mL, 反应 4h 后过滤并用甲醇和去离子水进行冲洗, 然后在 60℃ 真空干燥箱中充分干燥即得 GR。

### 1.4 表征

采用产率来评价 GO 和 GR 的合成工艺, 计算公式如下:

$$Y_{\text{GO}} = \frac{m_{\text{GO}}}{m_{\text{石墨}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$Y_{\text{GR}} = \frac{m_{\text{GR}}}{m_{\text{GO}}} \times 100\% \quad (2)$$

式中:  $Y_{\text{GO}}$  为 GO 的产率;  $Y_{\text{GR}}$  为 GR 产率;  $m_{\text{石墨}}$  为石墨质量;  $m_{\text{GO}}$  为 GO 质量, 通过离心将 GO 与未反应石墨分离, 得到 GO 的准确质量;  $m_{\text{GR}}$  为 GR 质量, 真空干燥后称量得到 GR 的准确质量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 影响 GO 产率的关键因素

作为制备 GR 的重要步骤, GO 的合成依次经历低温段、中温段和高温段。这三个阶段中, 反应温度、反应时间和氧化剂的添加量都可能对 GO 的产率造成影响。

#### 2.1.1 反应温度的影响

在保证 1.2 节中其他条件不变的前提下, 调整低温段温度分别为 0, 10, 20, 25℃, 中温段温度为 30, 35, 40, 45℃, 高温段温度为 90, 100, 110, 120℃, 得到结果如图 1 所示。

由图 1 可以看出, 在低温段, GO 的产率随温度的上升而有所下降, 当低温段温度由 0℃ 上升至 25℃ 时,

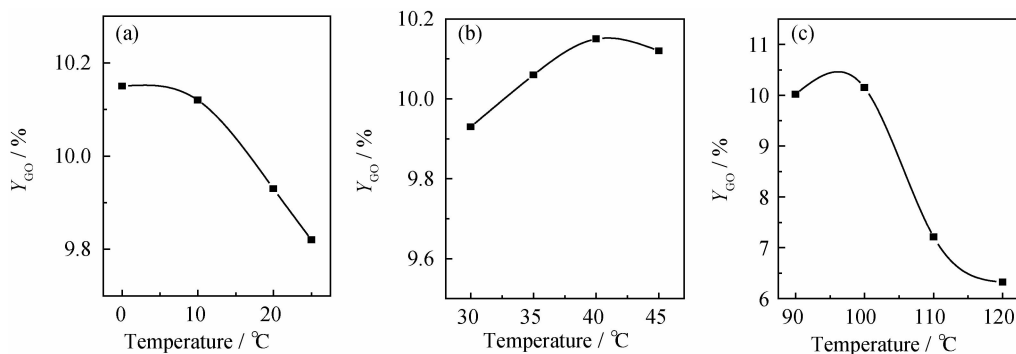


图 1 GO 产率与反应温度的关系 (a) 低温; (b) 中温; (c) 高温

Fig. 1 Relationship between GO yield and reaction temperature

(a) low temperature; (b) intermediate temperature; (c) high temperature

GO 产率下降了大约 0.3%。这可能与低温段主要是插层反应有关,氧化剂的插层作用在低温时能够发挥较好的效果,插层完全的石墨在接下来的反应过程中能够得到较好的解离,因此可以提高 GO 产率。在中温段,GO 的产率随温度上升先增大后减小,但变化率不大。中温段主要是氧化剂对石墨的进一步插层和部分膨胀,在这一温度条件下,氧化剂的插层活性随温度上升会有所变化,但变化较小,因此对 GO 最终产率的影响也较小。高温段是 GO 产率变化最为剧烈的一个阶段,当温度由 100℃ 上升至 120℃ 时,产率大约下降了 4%,并且在最终的产物中存在较多的黑色颗粒物。推测这一阶段主要发生的是石墨层的高温膨胀反应,氧化石墨片层在热张力作用下分离成单层。理论上,这种分离作用应该随着温度的上升而增强,但是从实

验结果来看,解离后的片层在高温下发生聚合反应是本工作必须加以考虑的因素。正是由于高温下的聚合反应,使分离后的片层重新聚合为多层的碳粒,就是本实验中发现的黑色颗粒物。

由以上分析可以看出,虽然低温段和中温段的温度对 GO 的产率有一定影响,但是其影响程度都不大,高温段是决定 GO 产率的关键,控制高温段反应温度在 90~100℃ 范围内,是提高 GO 产率的有效方法。

### 2.1.2 反应时间的影响

本研究发现合成过程中,高、中、低温反应时间对 GO 的产率也有一定影响。保持 1.2 节中其他条件不变,调整低温段反应时间为 20,30,40min,中温段反应时间为 30,60,90min,高温段反应时间为 5,15,25min,得到结果如图 2 所示。

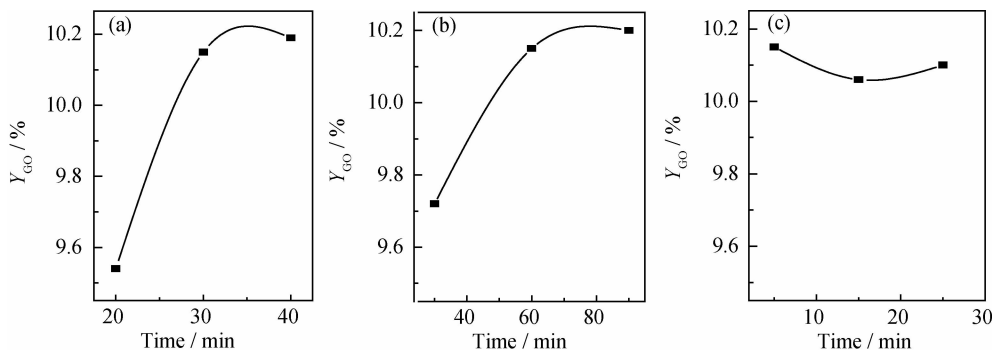


图 2 GO 产率与反应时间的关系 (a)低温;(b)中温;(c)高温

Fig. 2 Relationship between GO yield and reaction time

(a)low temperature; (b)intermediate temperature; (c)high temperature

由图 2 可以看出,在低、中温段,GO 的产率都随着反应时间的延长有所增加,增加量分别约为 0.6%,0.5%,这一结果与这两个阶段发生的反应有关。低、中温阶段主要发生的是氧化剂对石墨层的插层反应和氧化反应,而这种反应的作用效果与时间成正比,这一结论也可以从反应物颜色的变化得到证实。在反应初始阶段,溶液逐渐由黑色变为墨绿色,此时氧化剂主要对石墨的边缘起作用,石墨片层的剥离程度较低。随着反应时间的延长,氧化剂逐渐渗透进入内部,石墨片层间距也逐渐增大,溶液开始出现深棕色,这是石墨氧化程度加深和片层剥离程度增强的表现。这种反应程度较深的石墨极容易在高温段被膨胀成单层 GO,因此 GO 的产率随着反应时间的延长而有所增大。但是,从图 2 中发现,GO 的产率并没有随着高温段时间的延长而增加,这与高温段反应的瞬时性有关。高温段中,主要通过浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  稀释过程中的大量放热来实现石墨片层的最终剥离,在低中温过程中被插层较为完全的石墨可很快得到剥离,而插层程度较低的石墨即使

经历再长的高温过程,也无法实现剥离,所以高温反应的时间较为短暂。从图 2(c)还发现随着高温段反应时间由 5min 延至 10min,产率反而下降了约 0.1%,这与 2.1.1 节中提到的已解离片层在高温下会产生聚合现象相一致。为验证这一结论,本研究对完全解离的 GO 溶液加热至 80℃,经过 2h 处理后,溶液由暗棕色转变为黑色,说明高温下 GO 不稳定,容易产生聚合。

为提高 GO 的产率,可以适当延长低、中温反应的时间,同时要控制好高温段反应的时间,防止已解离的 GO 重新聚合。

### 2.1.3 氧化剂添加量的影响

GO 合成过程中,需要添加大量的氧化剂对石墨片层进行剥离,其添加量会对氧化效果产生影响。在保持处理温度和时间不变的前提下,改变  $\text{NaNO}_3$ 、浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{KMnO}_4$  的添加量。在保持其他两种氧化剂添加量不变的条件下,分别设定  $\text{NaNO}_3$  为 0,2,4,6g,浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  为 80,100,120,140mL, $\text{KMnO}_4$  为 15,20,25,30g。所得 GO 产率见图 3。

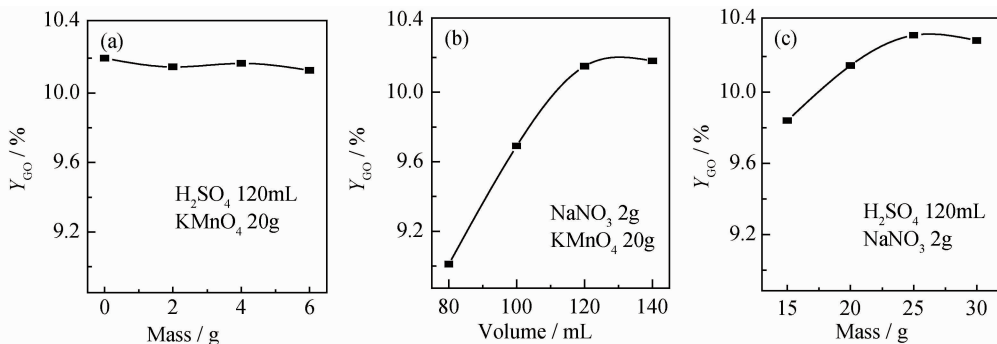


图 3 GO 产率与氧化剂添加量的关系 (a)  $\text{NaNO}_3$ ; (b)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; (c)  $\text{KMnO}_4$

Fig. 3 Relationship between GO yield and oxidant mass (a)  $\text{NaNO}_3$ ; (b)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; (c)  $\text{KMnO}_4$

在图 3 中,GO 的产率随  $\text{NaNO}_3$  添加量的增加基本上没有变化,文献中认为  $\text{NaNO}_3$  主要与  $\text{H}_2\text{SO}_4$  反应,生成具有氧化性的硝酸,起到促进氧化的作用<sup>[11,12]</sup>。从本研究的结果来看,这种氧化作用与浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的氧化效果相比微乎其微,推测其作用可能是通过反应缓和浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的氧化作用,防止浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  对石墨氧化过度以破坏石墨的片层结构,这一结论与傅玲等<sup>[13]</sup>的研究结果吻合。浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{KMnO}_4$  是生成 GO 反应中主要的氧化剂,通过图 3 可以看出,随着浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{KMnO}_4$  用量的增加,GO 的产率都有所提高,但是浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的增加幅度明显大于  $\text{KMnO}_4$ 。这是由二者的物质状态决定的。当作为液态的浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  用量增加时,其与石墨的接触面积将明显增加,同时其氧化效能将得到提高。而  $\text{KMnO}_4$  虽然也

具有较强的氧化性,但其为固态,当其溶液达到一定浓度后将不再溶解,过量的  $\text{KMnO}_4$  以固态形式存在,无法发挥其对石墨的氧化作用,所以随着  $\text{KMnO}_4$  用量的增加,GO 产率先增加后基本不变。

由此可见,为简化操作步骤,GO 的合成过程中可不使用  $\text{NaNO}_3$ 。同时,适当增加浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的用量也可以达到提高 GO 产率的目的。

## 2.2 影响 GR 产率的关键因素

合成 GR 的第二个步骤,是将 GO 进行还原。在这个过程中,水合肼的添加量、反应温度和反应时间是影响 GO 还原效率的主要因素。在其他条件不变的前提下,分别设定水合肼的加入量为 1,2,3,4mL,反应温度为 60,80,100,120℃,反应时间为 2,4,6,8h。其结果如图 4 所示。

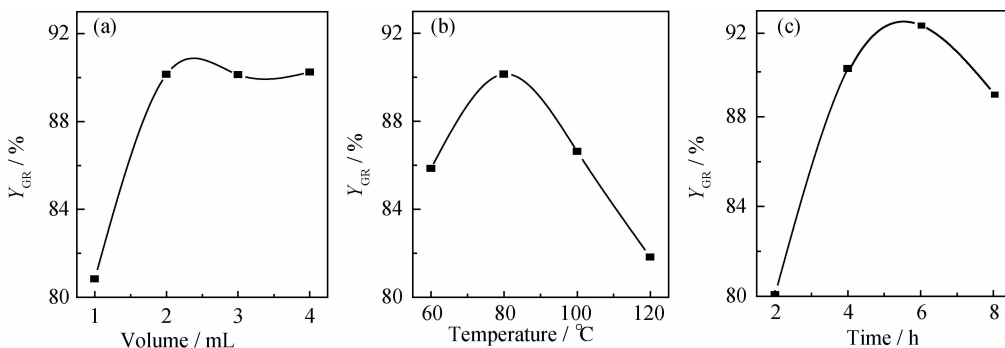


图 4 影响 GR 产率的因素 (a) 水合肼的加入量; (b) 温度; (c) 时间

Fig. 4 The influencing factors of GR yield (a) amount of hydrazine hydrate; (b) temperature; (c) time

图 4(a)中,水合肼的加入量由 1mL 增至 2mL 时,GR 的产率增加了约 10%,当水合肼的加入量继续增加时,GR 的产率却不再增加。水合肼是 GO 还原过程中主要的还原剂,当其使用量为 1mL 时,相对于 GO 来说是少量的,所以当水合肼的加入量增加时,没有被还原的 GO 参与了反应,使 GR 产率得到提高。而当水合肼使用量为 2mL 时,其相对于 GO 是过量

的,能够被还原的 GO 已经全部参与反应,所以继续增加水合肼的量也无法使 GR 的产率提高。从图 4(b)中看出,反应温度为 80℃时,GR 产率最高。当温度为 60℃时,产率为 86%,由于温度较低,部分难被还原的基团如羧基等没有参与还原反应,因此产率较低。当温度上升后,水合肼的还原能力提高,使产率增加。温度继续上升,虽然水合肼的还原能力有所提高,但是

GR 在高温下的团聚作用也会凸显出来。团聚后的 GR 可能重新结合形成多层石墨,会显著降低 GR 的还原效率,这在 GR 的还原过程中是应该尽量避免的。由图 4(c)可以看出,还原时间为 4~6h 时,可以获得较好的 GR 产率。GO 中含有羟基、羧基等多种不同的氧化基团,水合肼对它们具有不同的还原能力。反应初始阶段,较容易反应的基团首先被还原,随着反应的继续,较难反应的基团也开始参与反应,所以反应时间从 2h 增至 4h 时,GR 产率得到提高。但是当反应时间延长至 8h 时,GR 产率出现下降,这再次验证了

GR 在高温条件下的不稳定性,并且与前部分所得到的结论相吻合。

以上结论说明,在 GR 还原过程中,应添加过量的水合肼,同时合理控制反应温度和反应时间,否则可能出现 GR 还原不完全或者还原后的 GR 产生团聚的现象。

## 2.3 Hummers 法合成 GR 的机理分析

根据以上实验得出的规律,本研究认为 Hummers 法合成 GR 的作用机理可总结如下,具体如图 5 所示。

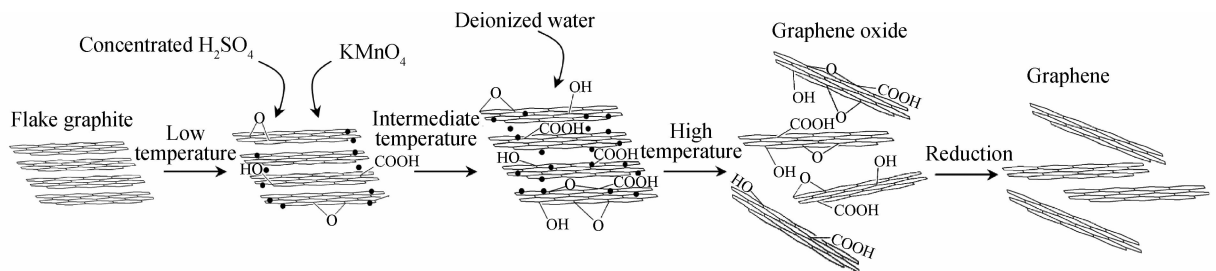


图 5 Hummers 法合成石墨烯机理示意图

Fig. 5 The diagram of synthesizing graphene by Hummers method

在低温阶段,强氧化剂浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{KMnO}_4$  逐渐吸附在石墨的边缘,并对边缘部分进行氧化和插层,破坏了片层间的部分分子间作用力,生成羟基、环氧基等一些氧化基团,同时石墨片层间距有小幅度的增加。在此过程中添加过量的氧化剂是提高 GR 产率的必要手段。当低温氧化作用完成后,进入中温反应阶段。这个阶段中,随着反应温度的上升,浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{KMnO}_4$  的氧化性逐渐增强,其对石墨片层的氧化和插层作用得到提高,石墨片层中生成了更多的氧化基团,并且随着片层间距的进一步增大,氧化剂逐渐向片层内部渗透,为整个片层剥离打下了基础。同时,要注意适当延长中温阶段的反应时间,以使插层反应进行彻底。高温反应阶段去离子水的加入,使浓硫酸大量放热,促使片层间残存的作用力得到破坏,最终使片层剥离。此阶段中温度的控制是保证合成顺利完成的重要环节,一般应采取多次少量添加去离子水的方式进行。当 GO 合成后,应离心去除其中未能剥离的石墨,并去除其他杂质离子。在对 GO 进行还原的过程中,需要使用过量的水合肼消除 GO 中的氧化基团,并且要控制好反应温度和反应时间,防止还原后的 GR 产生团聚的现象。

## 3 结论

(1)保持低温反应阶段的温度在接近  $0^\circ\text{C}$  的较低

范围内,并适当延长低温反应的时间,添加过量的浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{KMnO}_4$ ,使更多石墨得到氧化;同时,可减少  $\text{NaNO}_3$  的添加量或者不添加。

(2)中温阶段的反应温度控制在  $30\sim 45^\circ\text{C}$ ,反应时间延长至 90min,以确保插层和氧化反应进行完全。

(3)高温阶段温度的控制是合成 GO 过程中最为关键的环节,通过少量多次加入去离子水的方式,保持反应温度在  $90\sim 100^\circ\text{C}$ 。同时,应适当缩短高温反应的时间,以防止解离后的片层发生团聚。

(4)在 GR 的还原过程中,应添加过量的水合肼以使 GO 全部参与反应,在  $80^\circ\text{C}$  左右反应 4~6h 可以取得较好的还原效果。

## 参考文献

- [1] GEIM A K, NOVOSELOV K S. The rise of graphene[J]. Nature Materials, 2007, 6(3): 183-191.
- [2] ALICEA J, FISHER M P A. Graphene integer quantum Hall effect in the ferromagnetic and paramagnetic regimes[J]. Physical Review B, 2006, 74(7): 1-13.
- [3] ZHANG Yuan-bo, TAN Yan-wen, HORST L STORMER, et al. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene[J]. Nature, 2005, 438(7065): 201-204.
- [4] ALHASSAN S M, QUTUBUDDIN S, SCHIRALDI D A. Graphene arrested in laponite-water colloidal glass[J]. Langmuir, 2012, 28(8): 4009-4015.

(下转第 44 页)

成,向试样内部扩展,且常为多疲劳源,不同疲劳源断口的连接和复合加载形成所谓的“屋脊”状特征。

(3)拉扭疲劳断口在裂纹源区的微观断口形貌特征为断口表面呈明显河流状花样,在裂纹扩展区的微观断口形貌特征为疲劳条带与涟波状花样。

### 参考文献

- [1] 石油管材研究中心失效分析研究室. 1988 年全国油田钻具失效情况调查报告[R]. 西安:陕西科学技术出版社,1992. 327—336.
- [2] LU Shuan-lu, FENG Yao-rong, LUO Fa-qian, et al. Failure analysis of IEU drill pipe wash out[J]. International Journal of Fatigue, 2005, 27(10—12): 1360—1365.
- [3] DALE B A. An experimental investigation of fatigue crack growth in drillstring tubulars [J]. SPE Drilling Engineering, 1988, 3(4): 356—362.
- [4] 李鹤林,李平全,冯耀荣. 石油钻杆失效分析及预防[M]. 北京:石油工业出版社,1999. 18—40.
- [5] BARYSHNIKOV A, CALDERONI A, LIGRONE A, et al. A new approach to the analysis of drillstring fatigue behavior [J]. SPE Drilling & Completion, 1997, 12(2): 77—84.
- [6] HANSFORD J E, LUBINSKI A. Cumulative fatigue damage of drill pipe in dog-legs[J]. Journal of Petroleum Technology, 1966, 18(3): 359—363.
- [7] 刘永刚,苏建文,林凯,等. 一例 S135 钻杆本体断裂原因分析[J].

\*\*\*\*\*

(上接第 5 页)

- [5] VICULIS L M, MACK J J, MAYER O M, et al. Intercalation and exfoliation routes to graphite nanoplatelets[J]. Journal of Materials Chemistry, 2005, 15(9): 974—978.
- [6] TAPAS KULLA, SANMBHU BHADRA, YAO Da-hu, et al. Recent advances in graphene based polymer composites[J]. Progress in Polymer Science, 2010, 35(11): 1350—1375.
- [7] STANKOVICH S, PINER R D, NGUYEN S T, et al. Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets [J]. Carbon, 2006, 44(15): 3342—3347.
- [8] 向康,刘春华,王平华,等. 石墨烯纳米复合材料的制备及结构表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(10): 42—45.  
XIANG Kang, LIU Chun-hua, WANG Ping-hua, et al. Preparation and structure characterization of graphene-based nano composite material[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2011, 27(10): 42—45.
- [9] 冯颖,黄世华,康凯,等. 石墨烯片的制备与表征[J]. 新型炭材料, 2011, 26(1): 26—30.  
FENG Ying, HUANG Shi-hua, KANG Kai, et al. Preparation and characterization of graphene and few-layer graphene[J]. New Carbon Materials, 2011, 26(1): 26—30.
- [10] 杨永岗,陈成猛,温月芳,等. 氧化石墨烯及其与聚合物的复合 [J]. 新型炭材料, 2008, 23(3): 193—200.  
YANG Yong-gang, CHEN Cheng-meng, WEN Yue-fang, et al. Oxidized graphene and graphene based polymer composites[J].

石油矿场机械, 2007, 36(5): 58—61.

- [8] MISCOW G F, DE MIRANDA P E V, NETTO T A, et al. Techniques to characterize fatigue behaviour of full size drill pipes and small scale samples [J]. International Journal of Fatigue, 2004, 26(6): 575—584.
- [9] FENG Miao-lin, DING Fei, JIANG Yan-yao. A study of loading path influence on fatigue crack growth under combined loading [J]. International Journal of Fatigue, 2006, 28 (1): 19—27.
- [10] AKINIWA Y, STANZL-TSCHEGG S, MAYER H, et al. Fatigue strength of spring under axial and torsion loading in the very high cycle regime [J]. International Journal of Fatigue, 2008, 30(12): 2057—2063.
- [11] FROST N E, MARSH K J, POOK L P. 金属疲劳[M]. 汪一麟, 邵本述, 译. 北京:冶金工业出版社, 1984. 89—98.
- [12] 郑修麟. 金属疲劳的定量理论[M]. 西安:西北工业大学出版社, 1994. 35—41.
- [13] 王荣,刘洋. 热处理工艺对 22Cr 双相不锈钢疲劳寿命的影响 [J]. 机械工程材料, 2009, 33(8): 25—31.

收稿日期: 2011-10-08; 修订日期: 2012-01-31

作者简介: 维设计(1979—), 男, 讲师, 博士生, 从事材料的组织与性能、断裂方面的研究, 联系地址: 陕西西安市电子二路东段 18 号西安石油大学材料科学与工程学院(710065), E-mail: sjluo@xsyu.edu.cn

New Carbon Materials, 2008, 23(3): 193—200.

- [11] 马文石, 周俊文. 一种可分散性石墨烯的制备[J]. 高等学校化学学报, 2010, 31(10): 1982—1986.  
MA Wen-shi, ZHOU Jun-wen. Preparation of a dispersible graphene[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2010, 31 (10): 1982—1986.
- [12] 卢向军, 窦辉, 杨苏东, 等. 自支撑石墨烯/聚苯胺纳米纤维薄膜的制备及其电化学电容行为 [J]. 物理化学学报, 2011, 27 (10): 2333—2339.  
LU Xiang-jun, DOU Hui, YANG Su-dong, et al. Fabrication and electrochemical capacitive behavior of freestanding graphene/polyaniline nanofibre film[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2011, 27(10): 2333—2339.
- [13] 傅玲, 刘洪波, 邹艳红, 等. Hummers 法制备氧化石墨时影响氧化程度的工艺因素研究[J]. 炭素, 2005, (4): 10—14.  
FU Ling, LIU Hong-bo, ZOU Yan-hong, et al. Technology research on oxidative degree of graphite oxide prepared by Hummers method[J]. Carbon, 2005, (4): 10—14.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51073098)

收稿日期: 2012-04-05; 修订日期: 2012-05-02

作者简介: 任小孟(1983—), 男, 在读博士, 主要从事外加物理场对碳材料影响研究, 联系地址: 四川省成都市一环路南一段 24 号四川大学高分子材料工程国家重点实验室(610065), E-mail: rxiaomeng@yahoo.cn