

# 伽马射线辐照制备还原氧化石墨烯

李吉豪<sup>1</sup> 黄泽茹<sup>2</sup> 黄卫兵<sup>1</sup>

<sup>1</sup> (中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

<sup>2</sup> (上海交通大学附属中学 上海 200439)

**摘要** 在氮气气氛中,以乙二胺(EDA)作为自由基捕获剂,利用 $\gamma$ 射线辐照技术在水体系中将氧化石墨烯(GO)辐照还原功能化,制备高分散性的氨基功能化还原氧化石墨烯(rGO)。考察吸收剂量(5.3、15、20、35.3 kGy)对 rGO 还原程度和功能化程度的影响,并通过傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、紫外-可见光吸收光谱(UV-vis)、X 射线光电子能谱(XPS)、X 射线衍射(XRD)和热重分析(TGA)等方法分析 GO 的化学结构及还原程度。直观上看,辐照后,GO 溶液逐渐呈现棕黑色,随着吸收剂量的增加,溶液颜色加深,且具有良好分散性。FT-IR 谱显示,经过 $\gamma$ 射线辐照后,初始 GO 上的羧基被还原去除,EDA 小分子被连接到了 rGO 片层上。UV-vis、XPS、TGA 及 XRD 谱图表明,随着吸收剂量的增大可以使氧化石墨烯还原程度提高,当吸收剂量 35.3 kGy 时,C/O 可达 7.21。EDA 有机小分子与氧化性的 $\cdot\text{OH}$ 反应,在无氧条件下转化为还原性的自由基,参与到 GO 之间的氧化还原反应中,并被接枝到 GO 层的表面。

**关键词** 氧化石墨烯,还原氧化石墨烯, $\gamma$ 射线,乙二胺

**中图分类号** TL13

**DOI:** 10.11889/j.1000-3436.2018.rj.36.010302

## Preparation of reduced graphene oxide via gamma-ray irradiation

LI Jihao<sup>1</sup> HUANG Zeru<sup>2</sup> HUANG Weibing<sup>1</sup>

<sup>1</sup>(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

<sup>2</sup>(High School Affiliated to Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200439, China)

**ABSTRACT** We report here a rapid and cost-effective approach for reduction and functionalization of graphene oxide (GO) using ethylenediamine (EDA) in water medium by gamma-ray irradiation in a nitrogen atmosphere. The reduction degree, which can be controlled by varying the absorbed doses (5.3, 15, 20, and 35.3 kGy), was investigated in detail by ultra-violet visible (UV-vis) spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffractometer (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and thermogravimetric analysis (TGA). It was found that the GO dispersion changed from yellow to black with increasing absorbed doses. The results of FT-IR, UV-vis, TGA, and

基金资助: 国家自然科学基金(11505270)资助

第一作者: 李吉豪, 男, 1986 年出生, 2014 年于中国科学院大学获理学博士学位, 目前为中国科学院上海应用物理研究所副研究员, 主要从事石墨烯材料的功能化制备及应用研究; 并列第一作者: 黄泽茹, 女, 2000 年出生, 上海交通大学附属中学, 实习中学生, 利用  $^{60}\text{Co}$  伽马射线辐照装置研究新型氧化石墨烯材料的辐射还原功能化及应用

通讯作者: 李吉豪, E-mail: lijihao@sinap.ac.cn; 黄卫兵, E-mail: weibingh@163.com

收稿日期: 初稿 2017-12-5; 修回 2018-1-15

Supported by National Natural Science Foundation of China (11505270)

First author: LI Jihao (male) was born in 1986, and received his doctor's degree from University of Chinese Academy of Sciences in 2014. Now he works at Shanghai Institute of Applied Physics, focusing on the preparation and application of functional graphene nanocarbon materials. HUANG Zeru (female) was born in 2000. Now she is a student in High School Affiliated to Shanghai Jiao Tong University

Corresponding author: Ph.D. LI Jihao, associate professor, E-mail: lijihao@sinap.ac.cn; HUANG Weibing, E-mail: weibingh@163.com

Received 5 December 2017; accepted 15 January 2018

XPS demonstrated that the reduction degree increased with absorbed dose and modification of GO with N-H from EDA molecules occurred. The rGO dispersion in water was stable without precipitate. The ratio of C/O reached 7.21 in rGO-at 35.3 kGy. In addition, a reduction mechanism for determining interactions among the EDA molecules, active radicals from the radiolysis of water, oxygen-containing groups on GO sheets, and some EDA molecules attached onto the rGO sheet because of the recombination of radicals is proposed.

**KEYWORDS** Reduced graphene oxide, Graphene oxide, Gamma-ray, Ethylenediamine

**CLC** TL13

石墨烯, 作为碳原子以  $sp^2$  杂化所形成的二维结构, 具有非常大的理论比表面积( $2\ 600\ m^2/g$ )以及优异的力学性能(断裂强度高达  $130\ GPa$ )、电导性能(电导率可达  $10^6\ S/m$ )和热导性能(热导率高至  $5\ 000\ W/m\cdot K$ ), 自被发现以来, 在科学和工业领域引起广泛而持续的关注和研究<sup>[1-2]</sup>。石墨烯的制备方法按照制备过程中的状态可以粗略分为固相法、液相法和气相法。液相法中的氧化石墨烯(GO)还原法凭借成本低、简单易行且利于大量制备而成为一种极为重要的制备方法。尽管由 GO 经还原所得到的石墨烯并不完美, 无论是物理结构还是化学性能, 都有相当的损失, 但是考虑到经济效益和 GO 水溶液的易加工性, 仍不失为一种行之有效的方法<sup>[2]</sup>。

GO 一般通过改进后的 Hummer 法获得<sup>[3]</sup>, 所得的金黄色 GO 溶液可以液态形式存放并直接取用, 也可经干燥后存放, 使用时在溶液中加入超声分散。由 GO 还原制备石墨烯可分为两大类: 即化学还原和热还原<sup>[2, 4-6]</sup>。前者通常利用还原剂, 如硼氢化钠、水合肼、抗坏血酸、对苯二酚等<sup>[5]</sup>。后者则不添加还原剂, 依靠特殊条件下加热使 GO 还原, 如将一定浓度的 GO 溶液密封于聚四氟乙烯作内衬的高压反应釜中, 并在温度  $180\ ^\circ C$  条件下反应  $12\ h$ , 或直接将 GO 在惰性气体保护下高温脱氧碳化<sup>[6]</sup>。上述 GO 还原法中往往涉及到一些有毒的化学还原剂或制备条件苛刻, 对健康和环境可能造成潜在的威胁。因此, 探寻更为绿色环保、简便易行的制备方法具有重要意义。

与传统化学方法相比,  $\gamma$ 射线的能量较高, 穿透力强, 绿色环保, 安全可靠, 能够通过非接触式引发物质的化学反应而被广泛应用于材料加工、食品保鲜贮藏、医疗器械消毒灭菌和污染物处理等工业和科研领域。这种将物理与化学紧密结合起来的成熟技术为新型功能化石墨烯材料的制备研究提供了一条新路径。随着科学技术和防护水平的不断提高,  $\gamma$ 射线被越来越广泛地应用于材料加工领域, 例如高

分子的合成与改性、木塑材料的深度交联固化、金属纳米颗粒的制备等<sup>[7-9]</sup>。 $\gamma$ 射线穿透能力很强, 可加工厚度很大, 且环保节能、无环境污染。同其他溶剂对比而言, 纯水的辐照分解机理已经研究的较为透彻。纯水经辐射分解可以产生诸如羟基自由基( $\cdot OH$ )、过氧化氢( $H_2O_2$ )和过氧化羟基自由基( $HO_2\cdot$ )这类氧化性产物, 同时也生成水合电子( $e_{aq}^-$ )、氢自由基( $H\cdot$ )和氢气( $H_2$ )这些还原性产物。其中, 水合电子是非常活泼的强还原剂, 氢自由基次之, 而羟基自由基是水辐解时产生的主要氧化性自由基, 具有很强的电子亲和力。实验证明, 无氧条件下, 在溶液体系中添加醇类或二甲基甲酰胺等化合物作为自由基清除剂, 可以使氧化性自由基 $\cdot OH$ 转变为还原性自由基, 并参与到 GO 的还原反应中。同时, 李景烨课题组在前期研究过程中发现乙二胺(EDA)具有类似于醇类自由基清除剂的功能<sup>[7, 10-14]</sup>。

本文利用 $\gamma$ 射线辐照技术, 在无氧条件下, 以 EDA 作为自由基捕获剂, 在水体系中得到还原程度和功能化程度不同的还原氧化石墨烯(rGO)。研究了还原前后的化学结构, 并通过化学结构方面的表征, 对反应过程和反应机理加以分析和探讨。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

石墨粉、浓硫酸、浓硝酸、盐酸、高锰酸钾、硫代硫酸钠、五氧化二磷、过氧化氢(重量分数 30%)、乙二胺(EDA)等均为分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司, 使用时未经处理。实验用水均为超纯水。

### 1.2 制备过程

首先, 根据改进后的 Hummer 法, 使原始石墨粉依次经受氧化-洗涤-干燥、热膨胀、再氧化-洗涤-干燥、充分氧化-洗涤-过滤等几个步骤后得到

浓度约 4 mg/mL 的 GO 水溶液, 呈中性。其次, 用水将 GO 水溶液的浓度调至 2 mg/mL 后, 取出 25 mL, 与 25 mL 的 EDA 水溶液经磁力搅拌混合均匀, 最终 GO 混合液的浓度为 1 mg/mL, 混合液中 GO 与 EDA 的质量比为 1:30。然后各取 10 mL 倒入辐照管中, 通入氮气( $N_2$ )约 10 min 把空气中的氧气排除后, 将辐照管密封, 按照一定的吸收剂量率和预先设定好的辐照时间送入钴源进行辐照, 留取一组作为对照组, 不进行辐照。吸收剂量率为 0.882 kGy/h, 吸收剂量设为 5.3 kGy (6 h)、15 kGy (17 h)、20 kGy (23 h) 和 35.3 kGy (40 h), 所得样品分别标记为 rGO-5.3 kGy、rGO-15 kGy、rGO-20 kGy 和 rGO-35.5 kGy。辐照在室温及静止状态下进行。辐照完成后, 所得溶液采用稀盐酸和超纯水交替透析 10 次以上, 去除没有参与反应的 EDA 分子。最后利用真空抽滤的方式收集所得到的 rGO, 并在 60 °C 的真空烘箱中干燥 24 h, 最终得到 rGO 粉末。

### 1.3 表征方法

经过透析处理的 GO 水溶液和 rGO 水溶液的紫外-可见光谱(UV-vis)在 HITACHI UV-3010 光谱仪上测得, 扫描波长区间为 200~700 nm。X 射线光电子能谱(XPS)由 SHIMADZU Kratos AXIS Ultra DLD XPS 测得, 配备有 Al K $\alpha$  单色 X 射线源。X 射线衍射谱(XRD)则由 RIGAKUD/Max 2200 X 射线衍射仪获得, 设定为反射模式, 扫描速度为 8 °/min, 扫描步长为 0.02°, 范围为 5~50°, 射线发生器为 Cu K $\alpha$ ,  $\lambda=0.15$  nm, 电压为 40 kV, 电流为 50 mA。热重分析曲线(TGA)是将装有 3~8 mg 样品的氧化铝坩埚放入 NETZSCH TG 209 F3 Tarsus 热重分析仪中, 并在  $N_2$  吹扫下以恒定速率升温测得, 温度程序设置: 以 10 °C/min 升温速率从环境温度升至 100 °C,

在 100 °C 恒温 10 min, 随后再以 10 °C/min 升温至 600 °C。

## 2 结果与讨论

图 1 显示了 GO 在 EDA/水溶液中经 $\gamma$ 射线辐照得到还原且功能化的 rGO 溶液的简易流程图。图 2 为不同吸收剂量下 rGO 的颜色变化及分散性照片。通过图 1 和图 2 可以看出, 在  $N_2$  保护下进行辐照后, GO 溶液逐渐呈现为棕黑色。随着 $\gamma$ 射线吸收剂量的增加, 溶液颜色加深, 且具有良好分散性。由此可见利用 $\gamma$ 射线辐照技术, 可以实现 GO 的还原功能化, 得到具有良好分散性的功能化 rGO。

图 2 中, 原始的 GO 溶液为棕黄色透明状, 表明制得的 GO 片层能够均匀地分散在水体系中。当加入一定量的 EDA 后, 溶液颜色变深转为浅棕褐色。在  $N_2$  保护下进行辐照后, GO 溶液逐渐呈现为棕黑色, 且随着 $\gamma$ 射线吸收剂量的增加, 溶液颜色加深。根据经验可以推断出, 经 $\gamma$ 射线辐照后, GO 在 EDA/水体系中发生了还原反应, 且随吸收剂量增大, 还原程度提高。从表观看来, 辐照后的溶液仍具有良好的分散性, 溶液中没有出现沉淀等不均匀现象。可见, 还原并功能化以后的 GO, 即 rGO 具有良好的水溶液分散性。

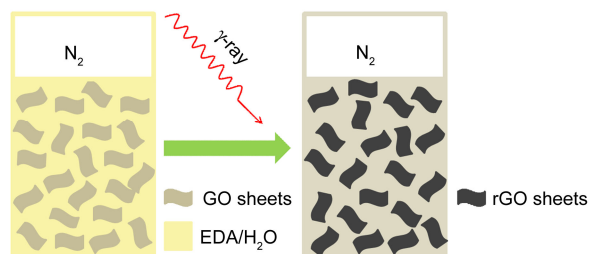


图 1 EDA/水体系中 $\gamma$ 射线辐照制备 rGO 流程图  
Fig.1 Preparation scheme of rGO via  $\gamma$ -ray irradiation in EDA/ $H_2O$  solution

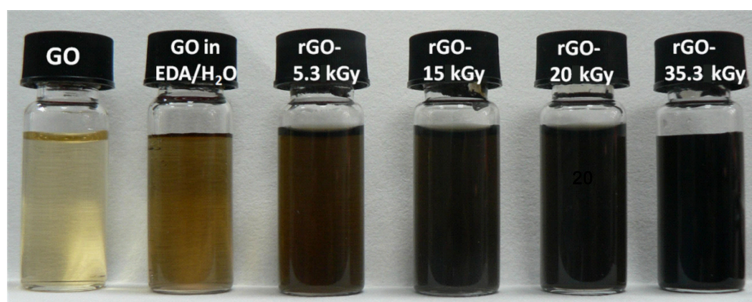


图 2 GO 在 EDA/水体系中吸收不同剂量还原前后对比图  
Fig.2 Photographs of GO, GO in EDA/water without irradiation, and rGO irradiated by  $\gamma$ -rays at different absorbed doses in EDA/ $H_2O$  solution

在 GO 还原功能化研究中,傅里叶变换红外光谱(FT-IR)是一种非常重要的手段。图 3 为 GO 和还原功能化 GO 的红外光谱。在 GO 的红外光谱中可以看到 C=O 的伸缩振动峰( $1\,732\text{ cm}^{-1}$ ), C-O 和 C-O-C 伸缩振动峰  $1\,124\sim 1\,043\text{ cm}^{-1}$ , 表明了 GO 具有丰富的含氧功能基团。然而,经过 $\gamma$ 射线辐照后,初始 GO 上的羰基峰( $1\,732\text{ cm}^{-1}$ )在 rGO 上消失了,说明羰基被还原去除。同时,在 rGO 上出现了一个对应于 N-H 的氨基振动峰( $1\,578\text{ cm}^{-1}$ )。表明在 $\gamma$ 射线辐照还原的体系中,EDA 小分子被连接到了 rGO 片层上。通过 UV-vis 光谱对 GO 水溶液、EDA/水体系中的 GO 以及不同吸收剂量还原后得到的 rGO 进行表征,所得 UV-vis 光谱如图 4 所示。GO 水溶液在 237 nm 和 290 nm 处分别存在最大吸收峰和肩峰,这两者均为 GO 的特征吸收峰。其中,前者表示芳环中 C-C 键的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁,后者则是 C=O 键的 $n\rightarrow\pi^*$ 跃迁<sup>[10]</sup>。

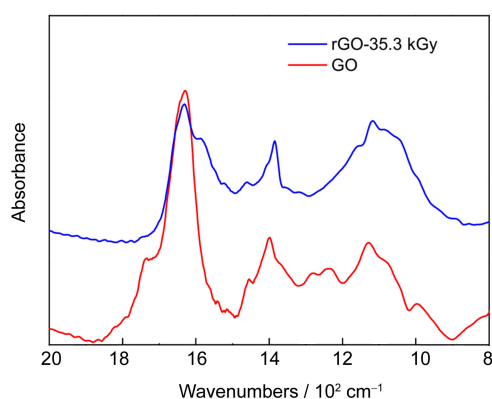


图 3 GO 辐照前后 FT-IR 光谱 (吸收剂量 35.3 kGy)  
Fig.3 FT-IR spectra of GO, RMGO irradiated by  $\gamma$ -rays at 35.3 kGy

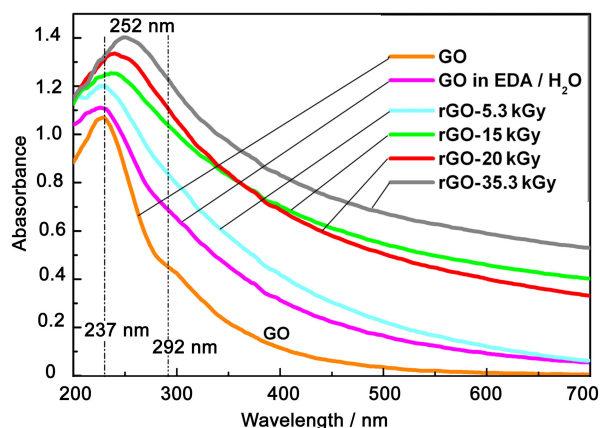


图 4 不同吸收剂量 rGO 的 UV-vis 光谱  
Fig.4 UV-vis spectra of GO, GO in EDA/water without irradiation, and rGO samples irradiated by  $\gamma$ -rays at different adsorbed doses

未经辐照的 GO、EDA/水溶液在透析处理后所得的吸收光谱仍显现出 GO 的特征吸收峰,说明单纯依靠 EDA 这种弱还原剂无法在实验环境条件下实现 GO 的还原功能化。相对于 GO,经 $\gamma$ 射线辐照之后所得 rGO 的最大吸收峰发生明显红移,同时肩峰逐渐消失不见。随着吸收剂量的增加,最大吸收峰不断红移,当吸收剂量达 35.3 kGy 时,最大吸收峰位于 252 nm 处,即为 rGO 的特征吸收峰。这意味着在 EDA 和 $\gamma$ 射线的协同作用下,实现了 GO 的还原。此外,在 UV-vis 光谱中不存在 EDA 的特征吸收峰 208 nm,表明透析处理后溶液中几乎不存在未经反应的游离 EDA 分子。

图 5 中呈现了石墨、GO 及不同吸收剂量 rGO 的 X 射线衍射谱图。GO 在  $2\theta=9.87^\circ$  处存在一个较宽的特征衍射峰,根据布拉格公式  $2d\sin\theta=n\lambda$  计算可知,晶面间距  $d=0.90\text{ nm}$ 。当吸收剂量为 5.3 kGy 时,属于 GO 的特征衍射峰强度略有下降,属于 rGO 的特征衍射峰则开始突显,在  $2\theta=24^\circ$  左右隐约可见一个较为平缓的衍射峰。随着吸收剂量不断增加,GO 的特征衍射峰不断减弱并向  $2\theta$  增大的方向移动直至几乎消失,rGO 的特征衍射峰则逐渐增强,在吸收剂量达到 35.3 kGy 时,衍射峰的相对强度达到最高值。此时,rGO 的  $2\theta=24.33^\circ$ , $d=0.37\text{ nm}$ ,十分接近于石墨的(002)特征衍射峰。这同样说明 $\gamma$ 射线吸收剂量的增大可以使 GO 还原程度提高。

无论是图 2 中较为直观的照片,还是紫外-可见光光谱和 X 射线衍射分析,都会发现 GO 的还原程度随着吸收剂量的增加而提高。

为进一步验证这种规律性变化,对 GO 和不同吸收剂量的 rGO 样品进行 X 射线光电子能谱表征,

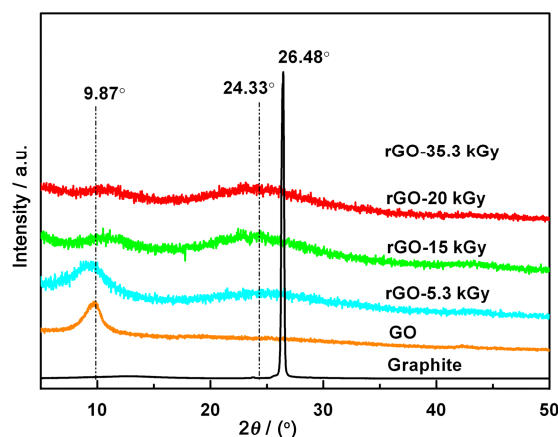


图 5 不同吸收剂量辐照还原前后的 XRD  
Fig.5 XRD curves of GO, graphite, rGO samples irradiated by  $\gamma$ -rays at different adsorbed doses



通过 XPS 全谱归一化后较为直观地分析还原程度的变化, 利用元素分析进行较为精准的 C、N、O 3 种元素的定量分析。由图 6 中 XPS 全谱可清晰看出, GO 处于 530 eV 的 O 元素峰高于 C 元素峰, 而辐照还原之后的 rGO 中 C 元素峰则明显高于 O 的元素峰, 且在 399 eV 处出现了一个新的属于 N 元素峰, 即  $\gamma$  射线辐照不单起到 rGO 的作用, 同时将 EDA 分子经反应接枝到了石墨烯片层上。

对不同吸收剂量所得 rGO 样品的 XPS 图谱根据碳元素进行归一化处理, 可看出 O 元素的峰强随吸收剂量增大而不断减弱, 即 O 元素含量不断降低。表 1 中较为精确的元素含量及 C/O 比和 C/N 比可定量地说明还原程度与吸收剂量之间的关系, 当吸收剂量为 35.3 kGy 时, rGO 的 C/O 比可达 7.21, 表明  $\gamma$  射线对 GO 在 EDA/水体系中进行辐照还原是一种较为高效的 rGO 制备方法。

图 7 为石墨、GO 和不同吸收剂量 rGO 的热重曲线。由热重曲线可以看出, GO 由于带有大量的含氧官能团, 在  $N_2$  气氛下, 升温过程在 150~230  $^{\circ}C$  存在明显的失重, 最终质量损失可达 50% 以上。相对而言, rGO 在还原反应过程中, 大部分含氧官能团被消除, 其热稳定性大大提高, 且随着还原程度提高, 热稳定性也逐渐提高。但是与石墨相比, 即便是还原程度最高的 rGO-35.3 kGy 也存在近 25% 的质量损失, 这与其片层上仍存在一定的含氧官能团并引入了的氨基功能基团密切相关。正是含氧官能团的残留和氨基功能基团的引入, 使得 rGO 可以稳定且均匀地分散在水溶液中。

实验中的表征和分析均证实了在 EDA/水体系中对 GO 进行  $\gamma$  射线辐照, 可以实现 GO 的还原功能化, 且随吸收剂量的增大, 还原程度提高。EDA 的水溶液在  $\gamma$  射线辐照过程中所发生的反应相对复杂, 根据水的辐照分解基本原理, 以及通过 FT-IR、XPS 分析结果对其机理进行推断。水溶液体系的辐射化

学效应主要是溶剂的辐解产物与溶质之间的反应引起的。因此, 推断  $\gamma$  射线主要通过先将水辐射分解, 生成还原性和氧化性的自由基和分子。根据具有类似自由基清除剂作用的醇类, 我们认为 EDA 有机小分子与氧化性的  $\cdot OH$  反应, 在无氧条件下转化为还原性的自由基, 参与与 GO 之间的氧化还原反应中, 并被接枝到 GO 片层的表面。具体反应过程见反应式(1)、(2)、(3)。

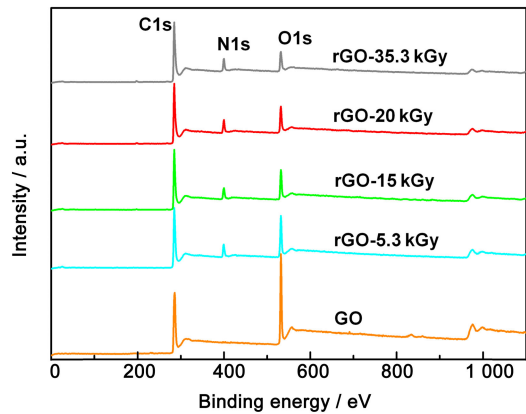


图 6 不同吸收剂量 rGO 的 XPS 全谱  
Fig.6 XPS wide-scan spectra of GO, rGO samples irradiated by  $\gamma$ -rays at different adsorbed doses

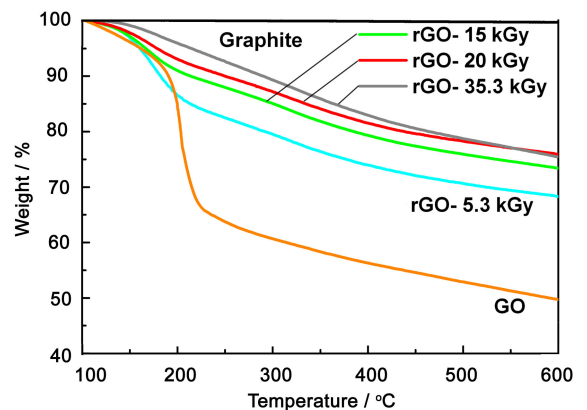
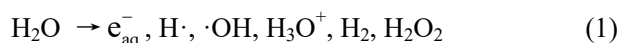


图 7 GO、石墨以及不同吸收剂量 rGO 的 TGA 图  
Fig.7 TGA curves of GO, RMGO samples irradiated by  $\gamma$ -rays at different adsorbed doses

表 1 GO 及不同吸收剂量 rGO 的元素分析表  
Table 1 Elemental analysis data of GO and rGO samples irradiated by  $\gamma$ -rays at different adsorbed doses

|              | C     | N     | O     | C/O  | C/N   |
|--------------|-------|-------|-------|------|-------|
| GO           | 71.43 | 1.91  | 26.66 | 2.68 | 37.40 |
| rGO-5.3 kGy  | 73.02 | 8.72  | 18.26 | 4.00 | 8.37  |
| rGO-15 kGy   | 76.32 | 8.70  | 14.98 | 5.09 | 7.77  |
| rGO-20 kGy   | 76.48 | 9.93  | 13.59 | 5.63 | 7.70  |
| rGO-35.3 kGy | 78.02 | 11.13 | 10.85 | 7.21 | 7.01  |



相同 $\gamma$ 射线吸收剂量率下,随着辐照时间的延长,吸收剂量不断升高,水辐解产生的还原性自由基和氧化性自由基的总量增多,参与到GO还原反应中的还原性自由基亦增多,进而使所得rGO的还原程度提高。

### 3 结论

在 $\text{N}_2$ 保护下,利用 $\gamma$ 射线辐照还原的方法对EDA/水体系中的GO进行还原功能化,并调整吸收剂量,得到了不同还原程度的rGO,且具有良好的水相分散性。通过紫外-可见光光谱、X射线衍射、光电子能谱和热重分析等表征手段对吸收剂量与rGO的还原程度这两者之间的关系进行了分析和探讨。随吸收剂量的增加,GO还原程度呈逐渐增大的趋势。由此可以看出, $\gamma$ 射线辐照技术在GO还原功能化研究领域具有非常大的潜在应用价值。

### 参考文献

- Rao C N R, Sood A K, Subrahmanyam K S, *et al.*, Graphene: the new two-dimensional nanomaterial[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, **48**(42): 7752-7777. DOI: 10.1002/anie.200901678.
- Shen J, Hu Y, Shi M, *et al.*, Fast and facile preparation of graphene oxide and reduced graphene oxide nanoplatelets[J]. *Chemistry of Materials*, 2009, **21**(15): 3514-3520. DOI: 10.1021/cm901247t.
- Hummers W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, **80**: 1339. DOI: 10.1021/ja01539a017.
- Park S, Ruoff R S. Chemical methods for the production of graphenes[J]. *Nature Nanotech*, 2009, **4**: 217-224. DOI: 10.1038/nnano.2009.58.
- Shin H J, Kim K K, Benayad A, *et al.*, Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance[J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, **19**(12): 1987-1992. DOI: 10.1002/adfm.200900167.
- Wang H, Robinson J T, Li X, *et al.*, Solvothermal reduction of chemically exfoliated graphene sheets[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**(29): 9910-9911. DOI: 10.1021/ja904251p.
- Zhang B, Li L, Wang Z, *et al.*, Radiation induced reduction: an effective and clean route to synthesize functionalized graphene[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**(16): 7775-7781. DOI: 10.1039/C2JM16722K.
- Kumar P, Das B, Chitara B, *et al.*, Novel radiation-induced properties of graphene and related materials[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2012, **213**(10-11): 1146-1163. DOI: 10.1002/macp.201100451.
- Liu H, Miao W, Yang S, *et al.*, Controlled synthesis of different shapes of  $\text{Cu}_2\text{O}$  via  $\gamma$ -irradiation[J]. *Crystal Growth & Design*, 2009, **9**(4): 1733-1740. DOI: 10.1021/cg800703n.
- Zhang Y, Ma H L, Zhang Q, *et al.*, Facile synthesis of well-dispersed graphene by  $\gamma$ -ray induced reduction of graphene oxide[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**(26): 13064-13069. DOI: 10.1039/C2JM32231E.
- Li J, Zhang B, Li L, *et al.*,  $\gamma$ -ray irradiation effects on graphene oxide in an ethylenediamine aqueous solution[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2014, **94**: 80-83. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2013.06.029.
- He Y, Li J, Luo K, *et al.*, Engineering reduced graphene oxide aerogel produced by effective  $\gamma$ -ray radiation-induced self-assembly and its application for continuous oil-water separation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, **55**(13): 3775-3781. DOI: 10.1021/acs.iecr.6b00073.
- He Y L, Li J H, Li L F, *et al.*, The synergy reduction and self-assembly of graphene oxide via gamma-ray irradiation in an ethylenediamine aqueous solution[J]. *Nuclear Science and Techniques*, 2016, **27**(3): 61. DOI: <https://doi.org/10.1007/s41365-016-0068-8>.
- 张伯武, 俞初红, 沈蓉芳, 等. 伽马射线辐照技术制备石墨烯基功能材料的研究进展[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2017, **35**(2): 020101. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2017.rj.35.020101.

ZHANG Bowu, YU Chuhong, SHEN Rongfang, *et al.*, Progress in research on preparation of graphene-based functional materials using gamma-ray irradiation technology[J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2017, **35**(2): 020101. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2017.rj.35.020101.