氧化石墨烯薄膜的自组装制备与伽玛射线辐照还原

孙宝骏　吴 凡　许广昀　陈 磊　徐志伟　赵亚娣　王 航　张 斌
（天津工业大学纺织学部先进纺织复合材料教育部重点实验室 天津工业大学　天津 300387）

摘要　通过改进的水浴自组装技术，制备出由氧化石墨烯纳米片组成的氧化石墨烯（Graphene oxide, GO）薄膜，对该薄膜进行 γ 射线辐照后采用扫描电子显微镜（SEM）、X 射线衍射光谱（XRD）对辐照前后的薄膜进行表征，分析辐照对 GO 薄膜的改性作用。结果表明，辐照后 GO 薄膜的层间距由 0.94 nm 减小到 0.80 nm，薄膜中 GO 纳米片的平均厚度从 1.69 nm 减小到 0.86 nm，证明了 γ 射线对 GO 薄膜良好的还原效应，使 GO 纳米片的层间官能团减少并导致了层间距和厚度减小。本文还探讨了 γ 射线辐照对 GO 薄膜的还原机理。

关键词　氧化石墨烯，薄膜，γ 射线辐照，还原
中图分类号　TL13

石墨烯是一种由碳原子以 sp^2 杂化轨道呈蜂巢晶格排列构成的单层二维晶体。自 2004 年英国曼彻斯特大学物理学家 Geim[1]利用微机械剥离法成功获得石墨烯以来，它凭借出色的导电性、优异的力学性能、机械延展性、良好的热稳定性与化学稳定性成为制备新一代超薄、超高导电性能薄膜的首选材料[[2-4]。

因氧化石墨烯（Graphene oxide, GO）具有极好的水分散性且已实现批量生产，目前，许多研究大都以 GO 为原料来制备石墨烯薄膜。使用 GO 悬浮液形式制备薄膜的方法灵活多样，且操作相对容易。较为成熟的方法是过滤沉积法[5]、喷涂沉积法[6]、旋转涂覆法[7]、分子模板法[8]和水浴自组装法[9]。然而 GO 薄膜中大量含氧官能团抑制了其导电性。为拓展其在电化学领域的应用，对 GO 薄膜的还原探究已成为一个迫切且新兴的课题。化学法还原 GO 薄膜因其大批量、低成本的特点得到了广泛的应用，所用的还原剂为肼类[10]、金属氢化物类和氢卤酸（HI, HBr）等[[11-14]。然而，化学还原手段对薄膜的还原不仅高成本、高污染，还局限于仅是对其表面的处理。高温还原方法因其对 GO 薄膜还原的彻底性备受广大学者的青睐[15-16]，但因其在高温下难以保证 GO 薄膜的成形性，在石墨烯薄膜的制备领域存在一定的局限性。

γ 射线作为一种有效改性石墨烯结构与性能的方法，具有改性均匀、穿透性强、绿色、低成本等优势 [17-20]，况且 γ 射线也被证实在特定条件下可以还原 GO 以制备石墨烯[21-23]。本论文先采用水浴自组装法成功制备了 GO 薄膜，提出采用 γ 射线辐照技术对薄膜进行还原，并通过 XRD 评价其还原效果，初步探讨了其还原机理。本方法为石墨烯薄膜的制备和开发应用提供了一种新的思路。

1　材料与方法

1.1　GO 薄膜的制备

实验采用改进的 Hummers 法[24]制备氧化石墨。取一定量干燥氧化石墨溶解于 400 mL 去离子水中，超声处理 2.5 h 后得到均质稳定的 GO 胶状悬浮液，浓度为 3 $mg \cdot mL^{-1}$。将 50 mL GO 胶状悬浮液放入真空烘箱中抽真空 10 min，去除悬浮液中的气泡。裁剪微孔过滤膜（直径 100 mm），使其平整并完全地覆盖浅口培养皿（直径 90 mm）。将悬浮液缓慢倒入培养皿中，用玻璃棒调整微孔过滤膜的位置使其恢复平整服帖，并去除因倒入产生的气泡。此时将培养皿放入 80 ℃水浴锅中，水浴过程中液/气界面会迅速形成一定厚度、表面光滑的薄膜，如图 1。将膜底部的液体用滴液管移出，将平整贴附在微孔过滤膜上的 GO 薄膜在 50 ℃下干燥 12 h 后进行剥离。

基金项目：国家自然科学基金（11175130）、中国博士后基金（2012M520578）和国家级大学生创新创业训练计划项目（201210058034）资助
第一作者：孙宝骏，男，1990 年 12 月出生，2013 年毕业于天津工业大学，目前为该校在读硕士研究生
通讯作者：徐志伟，副研究员，E-mail: xuzhiwei@tjpu.edu.cn
收稿日期：初稿 2013-08-12，修回 2013-11-13

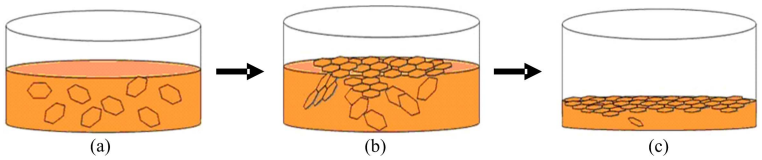

图 1 GO 薄膜的自组装示意图：（a）GO 纳米片均匀分散在水中；（b）水浴过程中 GO 纳米片无规则运动；（c）最终 GO 纳米片在水面凝聚成连续均匀的膜

Fig.1 Schematic diagram of GO film self-assembling: (a) GO nanosheets are uniformly dispersed in the water; (b) the mixture is submitted to a water bath, producing a disordered movement of GO nanosheets; (c) the GO nonasheets agglomerate into a continuous and homogenous film located at the interface eventually

1.2 γ 射线辐照

将薄膜置于 ^{60}Co γ 射线辐照室（天津技术物理研究所，钴源活度 1.11×10^{16} Bq，剂量率 2.0 kGy·h^{-1}），在空气中常温下进行辐照处理，吸收剂量 200 kGy。

1.3 表征测试

将云母片置于分散稳定的 GO 胶状悬浮液中 5 s 后取出，放置在 CSPM5500 原子力显微镜（AFM）下进行测试表征。测试采用轻敲模式，对样品表面凹凸不平的位置进行探测，从而确定 GO 的位置。

采用 JSM-6700F 扫描电镜（日本电子株式会社）对辐照前后 GO 薄膜的表面形态进行 SEM 表征。将薄膜剪成 3 mm × 3 mm 的小片分别粘在样品台的表面和侧面，喷金后观察其表面和断面的形貌变化。

采用日本理学 D/A 型 X 射线衍射分析仪对辐照前后 GO 薄膜的内部结构变化进行 XRD 表征。将 GO 薄膜粘在样品台表面，用光束直径为 5 μm 的 X 光对其进行照射分析。探测器探测图谱的不同表示薄膜内部晶体结构的不同。

2 结果与讨论

2.1 γ 射线辐照对 GO 薄膜的影响

图 2 为氧化石墨烯的 AFM 图，其中图 2（a）为平面图，（b）为高度图。从图 2（a）可以很清晰的看到单片层的 GO 纳米片以及双层堆砌的 GO 纳米片。这表明通过超声的方法是可以获得单片层的氧化石墨烯的。由图 2（b）可以看出单片层厚度约为 1.3 nm，制备得到的 GO 片层的厚度比文献[13-15]中有所增大，分析认为单层 GO 纳米片的厚度受到氧化后官能团所占的体积及数量、原子力显微镜的精度以及单层 GO 的褶皱起伏等因素的影响，使 GO 在原子力显微镜下“看”起来有些厚。

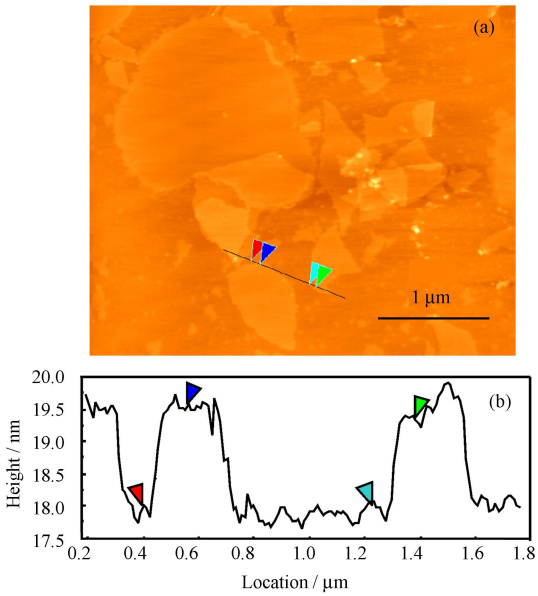

图 2 GO 的 AFM 平面图(a)和图(a)拉线部分高度图(b)

Fig.2 AFM image (a) and relative height curve (b) of GO

图 3 为 GO 薄膜的数码照片和断面 SEM 图。从图 3（a）可以看出所制备的 GO 薄膜表面较为平整。薄膜被折起的部分呈黄褐色，说明薄膜具有透光性。图 3（b）和（c）提供了更为微观的断面和表面形貌图，从薄膜断面和表面的 SEM 图中都可以看出 GO 纳米片间的层状堆叠现象，这是由于在水浴自组装过程中片层与片层之间搭接造成的。图 3（d）是辐照后的 GO 薄膜，很明显看到 γ 辐照后薄膜由黄褐色变成了黑色，说明薄膜里面的大部分 GO 纳米片已经被还原成了石墨烯纳米片。

图 4（a）和图 4（b）分别为 GO 薄膜辐照前后表面 SEM 图，从图中可以看出辐照后的 GO 薄膜表面出现了一些颗粒，这可能是由于表层的 GO 在 γ 辐照时发生团聚而堆积在薄膜表面。由于薄膜表面的凹凸不平，故而难以看出辐照对其表面刻蚀的程度。但在文献[25-26]等中都有 γ 射线辐照在碳材料表面产生明显的不规整的缺陷和凹坑，表面粗糙度提高等现象。

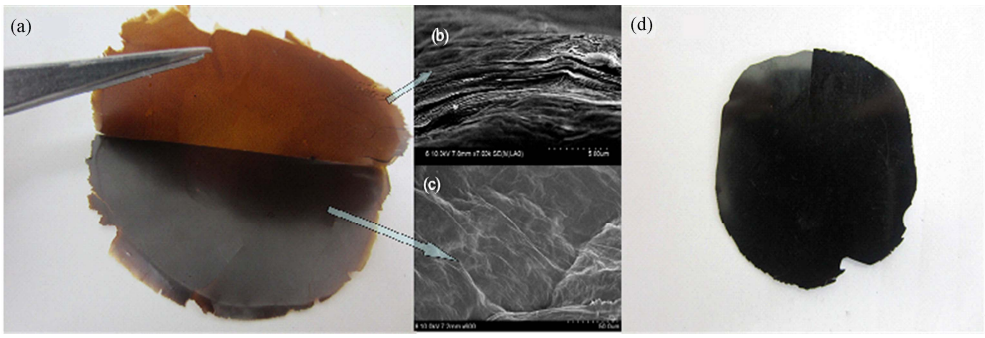

图 3 GO 薄膜照片(a)、截面 SEM 图(b)、表面 SEM 图(c)和辐照后的 GO 薄膜照片(d)
Fig.3 GO membrane photo (a), section SEM image (b), surface SEM image (c), and GO membrane photo after irradiation (d)

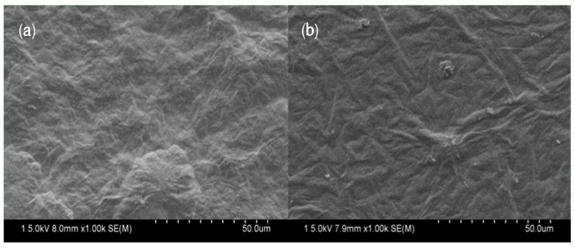

图 4 GO 薄膜辐照前(a)和辐照后(b)的表面 SEM 图
Fig.4 SEM image of GO membrane surface before (a) and after (b) irradiation

图 5 是辐照前后 GO 薄膜的 XRD 图谱。由图 5 可以看出，辐照前后的 GO 薄膜的 XRD 图谱相差很大。主峰的 2θ 明显增大，虽然辐照后 GO 薄膜在 9.5°左右也有和辐照前一样的峰，但是很微弱。辐照前 GO 薄膜衍射峰在 9.5°，由布拉格方程（式 1）计算可知薄膜的层间距为 0.94 nm，这表明悬浮液形式的 GO 纳米片重新组装成层状结构。

$$2d\sin\theta = n\lambda \tag{1}$$

式中，d 表示 GO 层间距（nm），θ 表示衍射角（°），n 表示衍射级数，λ 为 X 光的波长（0.154056 nm）。

辐照后，GO 薄膜的衍射峰 2θ 增大到 11.4°，计算而得层间距 d=0.80 nm，层间距的减小说明 GO 纳米片层间的含氧官能团的减少，氧元素的减少证明了 GO 薄膜被还原。由此猜测，如果加大吸收剂量或者延长辐照时间，GO 薄膜可能会完全被还原。

由谢乐公式（式 2）可以计算出薄膜中 GO 纳米片的平均厚度。

$$D = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \tag{2}$$

式中，K 为 Scherrer 常数，若 B 为衍射峰的半高宽，则 K=0.89；若 B 为衍射峰的积分高宽，则 K=1；D 为薄膜中 GO 纳米片的平均厚度。但谢乐公式计算石墨烯片层厚度不太准确[27]，所以采用改进的方程（3）[28]计算薄膜中 GO 纳米片的平均厚度。

$$D = \frac{\sqrt{\pi / 4\ln 2}}{B} \tag{3}$$

式中，B 为衍射峰的半高宽。经计算可知，辐照前薄膜中 GO 的 D=1.69 nm，辐照后薄膜中 GO 的 D=0.86 nm。GO 纳米片平均厚度的减少，一方面是由于辐照后的 GO 薄膜被还原，层间含氧官能团的减少致使薄膜中的 GO 纳米片的厚度减少，另一方面可能是因为在 γ 射线还原 GO 薄膜的同时使薄膜中的 GO 纳米片剥离。

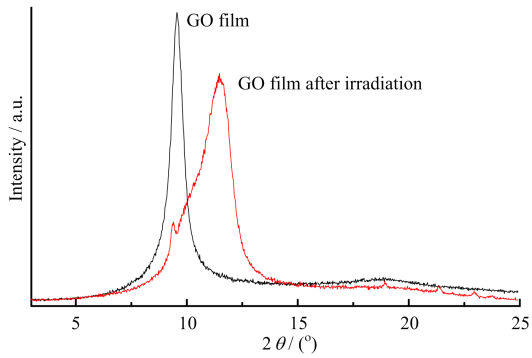

图 5 辐照前后的 GO 薄膜的 XRD 图谱
Fig.5 XRD curves of GO membrane before and after irradiation

2.2 γ 射线辐照还原 GO 薄膜的机理探究

图 6 为 γ 射线对 GO 薄膜辐照还原示意图。由于 GO 具有超常的亲水性，在 50℃下干燥 12 h 的 GO 薄膜也会含有少量的水分[29]。薄膜内和空气中的水分子受到 γ 射线或电子束辐照后产生水合电子（e^-_{aq}）、羟基自由基（·OH）、氢自由基（H·）、H_2O_2 等反应活性非常高的物质[30-31]，如反应式（1）。

$$H_2O\Lambda \xrightarrow{\gamma射线} \cdot OH, H\cdot, e^-_{aq}, H_2, H_2O_2, H_3O^+ \tag{1}$$

它们与 GO 发生反应，可以达到改性的目的。在这些反应活性高的物质中，水合电子是目前已知还原能力最强($E_0 = -2.9$ V) 的亲核性粒子[32-34]，它可以与含氧官能团迅速发生电子俘获反应，从而达到还原的目的。在辐照过程中，H·和·OH 分别被羟基捕获，如反应式（2）、（3）和（4），故反应主要活性离子为 e^-_{aq} [32]。

$$R\text{-}CH_2OH + H\cdot \rightarrow R\text{-}CH_2O\cdot + H_2 \quad (2)$$

$$R\text{-}CH_2OH + \cdot OH \rightarrow R\text{-}CH_2O\cdot + H_2O \quad (3)$$

$$R\text{-}CH_2O\cdot + H_3O^+ \rightarrow R\text{-}CH_2OH + H_2O \quad (4)$$

水合电子作用于 GO 薄膜中 GO 纳米片层间的不稳定的羰基和羧基，使其还原，导致了含氧官能团数量减少，GO 纳米片层间距减小。但由于 GO 薄膜在空气中辐照，空气中的氧气会抑制羟基对·OH 的捕获，致使·OH 的氧化抵消了部分水合电子的还原作用，所以 GO 薄膜大部分被还原。这与 XRD 的结果也是相符的。

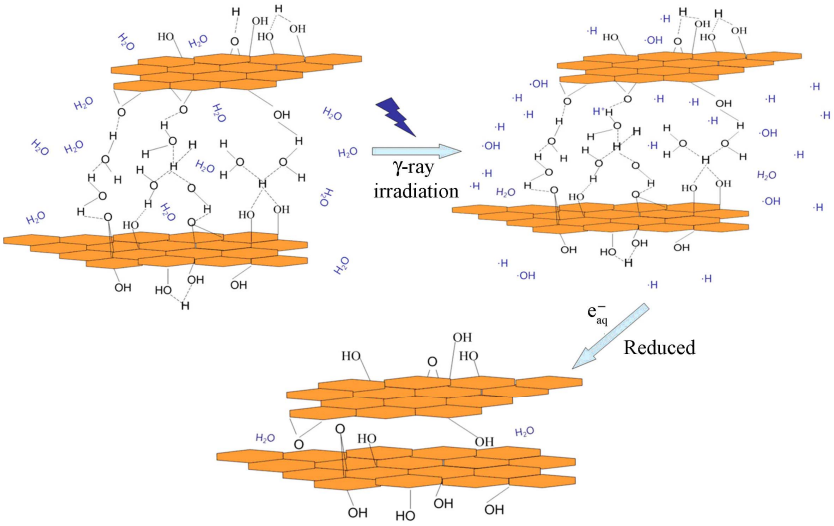

图 6 γ 射线还原 GO 薄膜示意图

Fig.6 Schematic diagram of reducing GO membrane by γ-ray irradiation

3 结论

本文采用水浴自组装技术成功制备出 GO 薄膜，并使用 γ 射线对薄膜进行辐照。制备出的薄膜中单片层 GO 纳米片厚度为 1.3 nm。辐照后薄膜由黄褐色变成黑色，光滑的表面产生一些颗粒，可能是辐照使表层的 GO 在 γ 辐照时发生团聚而堆积在薄膜表面。GO 薄膜的层间距 d 由 0.94 nm 减小到 0.80 nm，并且由改进的谢乐方程得，GO 纳米片的平均厚度从 1.69 nm 减小到 0.86 nm。层间距和厚度的减小都说明 GO 薄膜内 GO 层间含氧官能团的减少，从而证明了 γ 射线对 GO 薄膜的还原作用，而厚度的减小也可能是因为辐照对 GO 薄膜有一定的剥离作用，这个现象将在以后继续研究。

参考文献

1 Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, *et al*. Electric field effect in atomically thin carbon membranes [J]. Science, 2004, **306**(5696): 666-669

2 Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene [J]. Nat Mater, 2007, **6**(3): 183-191

3 Li X, Zhu Y, Cai W, *et al*. Transfer of Large-Area Graphene Membranes for High-Performance Transparent Conductive Electrodes [J]. Nano Lett, 2009, **9**(12): 4359-4363

4 任小孟, 王源升, 何特. Hummers 法合成石墨烯的关键工艺及反应机理 [J]. 材料工程, 2013, **1**(1): 1-5
REN xiaomeng,WANG yuansheng, HE te. Key processes and mechanism for preparing Graphene by Hummers method [J]. Mater Eng, 2013, **1**(1): 1-5

5 Dikin D A, Stankovich S, Zimney E J, *et al*. Preparation and characterization of graphene oxide paper [J]. Nature, 2007, **448**(7152): 457-460

6 Li D, Muller M B, Gilje S, *et al*. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets [J]. Nature Nanotech,

2008, **3**(2): 101-105

7 Tung V C, Chen L M, Allen M J, *et al*. Low-Temperature Solution Processing of Graphene-Carbon Nanotube Hybrid Materials for High-Performance Transparent Conductors [J]. Nano Lett, 2009, **9**(5): 1949-1955

8 Wei D, Liu Y, Zhang H, *et al*. Scalable Synthesis of Few-Layer Graphene Ribbons with Controlled Morphologies by a Template Method and Their Applications in Nanoelectromechanical Switches [J]. J Amer Chem Soc, 2009, **131**(31): 11147-11154

9 Reina A, Jia X T, Ho J, *et al*. Large area, few-layer graphene membranes on arbitrary substrates by chemical vapor deposition [J]. Nano Lett, 2009, **9**(1): 30-35

10 Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, *et al*. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide [J]. Carbon, 2007, **45**(7): 1558-1565

11 Si Y, Samulski E T. Synthesis of water soluble graphene [J]. Nano Lett, 2008, **8**(6): 1679-1682

12 Jung I, Dikin D A, Piner R D, *et al*. Tunable Electrical Conductivity of Individual Graphene Oxide Sheets Reduced at "Low" Temperatures [J]. Nano Lett, 2008, **8**(12): 4283-4287

13 Pei S F, Zhao J P, Du J H, *et al*. Direct reduction of graphene oxide membranes into highly conductive and flexible graphene membranes by hydrohalic acids [J]. Carbon, 2010, **48**(15): 4466-4474

14 Song P, Zhang X, Sun M, *et al*. Synthesis of graphene nanosheets via oxalic acid-induced chemical reduction of exfoliated graphite oxide [J]. Rsc Adv, 2012, **2**(3): 1168-1173

15 McAllister M J, Li J L, Adamson D H, *et al*. Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite [J]. Chem Mater, 2007, **19**(18): 4396-4404

16 Kaiming L, Wangfeng D, Bo Z, *et al*. High-power splitting of expanded graphite to produce few-layer graphene sheets [J]. Carbon, 2011, **49**(8): 2862-2688

17 Yang D S, Jung D J, Choi S H. One-step functionalization of multi-walled carbon nanotubes by radiation-induced graft polymerization and their application as enzyme-free biosensors [J]. Science, 2010, **79**(4): 434-440

18 Han M X, Ji Z Y, Shang L W, *et al*. Gamma radiation caused graphene defects and increased carrier density [J]. Chin Phys B, 2011, **20**(8): 125-131

19 Chen L, Xu Z W, Li J L, *et al*. A facile strategy to prepare functionalized graphene via intercalation, grafting and self-exfoliation of graphite oxide [J]. J Mater Chem, 2012, **22**(27): 13460-13463

20 Zhang B W, Zhang Y J, Peng C, *et al*. Preparation of polymer decorated graphene oxide by gamma-ray induced graft polymerization [J]. Nanoscale, 2012, **4**(5): 1742-1748

21 Chen W F, Zhu Z Y, Li S R, *et al*. Efficient preparation of highly hydrogenated graphene and its application as a high-performance anode material for lithium ion batteries [J]. Nanoscale, 2012, **4**(6): 2124-2129

22 Zhang B W, Li L F, Wang Z Q, *et al*. Radiation induced reduction: an effective and clean route to synthesize functionalized graphene [J]. J Mater Chem, 2012, **22**(16): 7775-7781

23 Zhang Y, Ma H L, Zhang Q, *et al*. Facile synthesis of well-dispersed graphene by gamma-ray induced reduction of graphene oxide [J]. J Mater Chem, 2012, **22**(26):13064-13069

24 Marcano D C, Kosynkin D V, Berlin J M, *et al*. Improved Synthesis of Graphene Oxide [J]. Acs Nano, 2010, **4**(8): 4806-4814

25 Xiao H, Lu Y G, Wang M H, *et al*. Effect of gamma-irradiation on the mechanical properties of polyacrylonitrile-based carbon fiber [J]. Carbon, 2013, **1**(52): 427-439

26 Muisener, P A O. Effects of gamma radiation on poly(methyl methacrylate)/single-wall nanotube composites [J]. J Mater Res, 2002, **17**(10): 2507-2513

27 Maniwa Y, Fujiwara1 R, Kira1 H, *et al*. Multiwalled carbon nanotubes grown in hydrogen atmosphere: An x-ray diffraction study [J]. Phys Rev B, 2001, **64**(7): 073105(1-4)

28 Furuta, H, Kawaharamura T, Furuta M, *et al*. Crystal Structure Analysis of Multiwalled Carbon Nanotube Forests by Newly Developed Cross-Sectional X-ray Diffraction Measurement [J]. Appl Phys Express, 2010, **3**(10): 105101(1-3)

29 Yu D S, Kuila T, Kim N H, *et al*. Effects of covalent surface modifications on the electrical and

electrochemical properties of graphene using sodium 4-aminoazobenzene-4′-sulfonate [J]. Carbon, 2013, **54**: 310- 322

30 Zhang B, Li L F, Wang Z Q, *et al*. Radiation induced reduction: an effective and clean route to synthesize functionalized graphene [J]. J Mater Chem, 2012, **22**(16): 7775-7781

31 Wang L. Radiation-induced Degradation of Diethylstilbestrol by Electron Beam Irradiation [J]. Asian J Chem, 2013, **25**(1): 191-196

32 彭云霞, 何仕均, 龚文琪, 等. 氯酚溶液的 γ 辐照还原降解研究 [J]. 环境科学, 2013, **34**(4): 1411-1415

PENG yunxia, HE shijun, GONG wenqi, *et al*. Reductive Degradation of Chlorophenols in Aqueous Solution by Gamma Irradiation [J]. Environ Sci, 2013, **34**(4): 1411-1415

33 Uhlig F, Marsalek O, Jungwirth P. Unraveling the complex nature of the hydrated electron [J]. J Phys Chem Lett, 2012, **3**(20): 3071-3075

34 Sheikhly M A, Silwerman J, Neta P, *et al*. Mechanisms of ionizing radiation-induced destruction of 2,6-dichloro-biphenyl in aqueous solutions [J]. Environ Sci Technol, 1997, **31**(9): 2473-2477

Graphene oxide membrane self-assembly and reduction induced by gamma-ray irradiation

SUN Baojun WU Fan XU Guangyun CHEN Lei XU Zhiwei
ZHAO Yadi WANG Hang ZHANG Bin

(*Key Laboratory of Advanced Textiles Composites, Ministry of Education, School of Textiles, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)*

ABSTRACT Graphene oxide (GO) membrane composed by GO nanosheets was obtained successfully using an improved self-assembling bathing method. The structures and the properties of as-prepared membranes were modified by γ-ray irradiation. To evaluate the modification mechanisms, the pristine and irradiated membranes were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD), respectively. The results show that the interlayer spacing decrease from 0.94 nm to 0.80 nm and the mean thickness of GO nanosheets decrease from 1.69 nm to 0.86 nm after irradiation, which confirms that GO membrane can be reduced by γ-rays with the reduction of functional groups and decrease of interlayer distance. The deoxidization mechanism of γ-ray irradiation acting on GO membrane was also studied.

KEYWORDS Graphene oxide, Membrane, γ-ray irradiation, Reduction

CLC TL13