

石墨烯量子点对环氧树脂抗辐照性能的影响

候金霞 刘胜凯 裴晓园 王维 尹跃 周新科 徐志伟

(天津工业大学纺织科学与工程学院 天津 300387)

摘要 探究高能辐照下环氧树脂损伤降解机理,以提高环氧树脂在辐照环境下的稳定性。本研究将石墨烯量子点(GQDs)作为自由基清除剂,减缓 γ 辐照环境下环氧树脂的降解,并研究了GQDs对环氧树脂抗辐照性能的影响机制。结果表明:经过辐照后环氧树脂力学性能下降49%,玻璃化转变温度下降4.4 $^{\circ}\text{C}$;石墨烯量子点/环氧树脂(GQDs/EP)复合材料的力学性能下降35%,玻璃化转变温度下降2.2 $^{\circ}\text{C}$;GQDs的引入使得辐照后的GQDs/EP复合材料产生的自由基含量显著低于纯树脂自由基的含量。GQDs纳米颗粒也改善了辐照前后环氧树脂的力学性能和热学稳定性。因此,GQDs纳米颗粒可以作为自由基清除剂,有效地提高环氧树脂的辐照稳定性。GQDs清除自由基机制与 sp^2 碳域和表面的官能团有密切相关。本研究为提高环氧树脂在 γ 射线辐照下的稳定性提供了新的思路和方法。

关键词 环氧树脂, 纳米颗粒, 抗辐照性能

中图分类号 TL71

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0076

引用该文:

候金霞,刘胜凯,裴晓园,等.石墨烯量子点对环氧树脂抗辐照性能的影响[J].辐射研究与辐射工艺学报,2024,42(1):010205. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0076.

HOU Jinxia, LIU Shengkai, PEI Xiaoyuan, *et al.* Effect of graphene quantum dots on the radiation resistance of epoxy resin[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2024, 42(1): 010205. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0076.



Effect of graphene quantum dots on the radiation resistance of epoxy resin

HOU Jinxia LIU Shengkai PEI Xiaoyuan WANG Wei YIN Yue ZHOU Xinke XU Zhiwei

(School of Textile Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

ABSTRACT Investigations on the damage and degradation mechanisms of epoxy resin under a high-energy irradiation and improvement in its stability in irradiation environments are crucial to expand the application of epoxy resin in numerous fields including the aerospace and nuclear industries. In this study, graphene quantum dots (GQDs) were used as free radical scavengers to slow down the degradation of epoxy resin under a γ -irradiation

基金资助: 浙江省纱线材料成形与复合加工技术研究重点实验室开放基金(MTC-2022-11)和国家自然科学基金(U2032133)资助

第一作者: 候金霞,女,1998年12月出生,2021年于河南工程学院获学士学位,目前在天津工业大学从事复合材料制备及抗辐射改性等科研工作

通信作者: 徐志伟,教授, E-mail: xuzhiwei@tiangong.edu.cn

收稿日期: 初稿 2023-09-13; 修回 2023-10-31

Supported by Open Fund of Zhejiang Key Laboratory of Yarn Forming and Composite Processing Technology Research (MTC-2022-11) and National Natural Science Foundation of China (U2032133)

First author: HOU Jinxia (female) was born in December 1998, and obtained her bachelor's degree from Henan University of Engineering in 2021, engaged in composite material preparation and anti-radiation modification and other scientific research work in Tiangong University

Corresponding author: XU Zhiwei, professor, E-mail: xuzhiwei@tiangong.edu.cn

Received 13 September 2023; accepted 31 October 2023

environment, and the anti-irradiation mechanism of the GQDs on epoxy resin was investigated. The results demonstrated that following irradiation, the mechanical properties of epoxy resin exhibited a reduction of 49%, accompanied by a decrease in glass transition temperature by 4.4 °C. Similarly, the mechanical properties of graphene quantum dots/epoxy resin (GQDs/EP) composites experienced a decline of 35%, along with a decrease in glass transition temperature by 2.2 °C. Notably, upon the incorporation of GQDs, the generation of free radicals within irradiated GQDs/EP composites was significantly suppressed compared to pure resin. Furthermore, GQDs nanoparticles enhanced both the mechanical properties and thermal stability of epoxy resin prior to and after irradiation. Therefore, GQDs nanoparticles can be used as free radical scavenger to effectively improve the irradiation stability of epoxy resin. The scavenging mechanisms for free radicals mediated by GQDs is closely associated with sp^2 carbon domains and surface functional groups. This study provides a novel concept and method to improve the stability of epoxy resin under γ -ray radiation.

KEYWORDS Epoxy resin, Nanomaterials, Radiation resistance

CLC TL71

环氧树脂具有优越的力学性能、耐腐蚀性、成本低、易加工等优点，所以其应用广泛^[1]。例如，在核电站和放射医疗中普遍采用以环氧树脂为基体的抗辐射涂层和辐射屏蔽材料^[2]。但是长期高能辐照会引起材料物理和化学性能的变化，如质量损失、颜色变深、力学和热学性能变差等，严重时甚至导致材料失效。但是，针对辐照降解机理的研究较少，已有的研究认为，环氧树脂在辐照过程中，结构中键能较小的C-N键和C-O键断裂，形成新自由基，自由基碰撞发生交联反应，生成C-C键；另一方面，自由基发生分子内或分子间的抽氢反应，降解形成C-O-H和N-H键^[3]。为了提高聚合物材料的抗辐射性能，提升其在辐照环境中的使用寿命和可靠性，研究人员进行了大量的研究尝试，提出最简单有效的办法就是在聚合物材料基体中引入一些具有自由基清除能力的纳米填料。目前这项研究主要使用的填料为石墨烯^[4]、碳纳米管^[5]和层状硅酸盐^[6-7]。但由于制备过程中需要强酸或者强碱试剂以及与聚合物表面相容性差等原因限制了它们的使用。

石墨烯量子点不仅具有石墨烯的优异性能，如较大的表面积、较高的电子迁移率^[8]以及拥有较好生物相容性^[9-10]。同时，零维的石墨烯量子点比一维的碳纳米管及二维的石墨烯片表现出更强的量子限制效应和边界效应^[11]。近几年，很多研究人员用不同方法合成零维的石墨烯量子点，并对量子限制效应和边界效应^[12]所诱导的新现象进行研究，从而将其广泛应用在生物医学^[13]、光电器件及催化^[14-15]、抗菌抗氧化^[16]和检测环境^[17]等领域。天然的 sp^2 杂化、表面官能团的供氢、结构缺

陷、表面亲电性质和加合物的形成使GQDs具有优异的自由基清除功能^[18]。然而，很少有研究探讨GQDs在抗辐照方面的独特优势。GQDs作为环氧树脂纳米填料的抗辐射老化机理尚不清楚，有待进一步探讨。基于上述问题，本工作将GQDs纳米颗粒引入到环氧树脂中，以提高环氧树脂在 γ 辐照下的稳定性。选择了1 MGy的辐射剂量，以确保环氧树脂基体被降解。为了描述辐照后纯环氧树脂与GQDs/EP复合材料之间的差异现象，分析了辐照前后材料的力学性能、热稳定性和化学结构的变化。

1 材料与方法

1.1 石墨烯量子点的制备

采用Dong^[19]的方法制备石墨烯量子点(GQDs)，取适量的柠檬酸，放在加热到200 °C的烧杯中，加热15 min，液态柠檬酸由白色变为黄色，最后经过透析提纯、冷冻干燥得到石墨烯量子点。

1.2 石墨烯量子点/环氧树脂(GQDs/EP)复合材料的制备

采用溶液共混法制备GQDs/EP复合材料。将质量为0.26 g、0.53 g、0.80 g的GQDs纳米颗粒分别添加到20 mL丙酮溶液中。然后将GQDs/丙酮溶液与20 g环氧树脂混合。采用高速机械混合法(10 000 r/min, 10 min)将纳米颗粒分散到基体中。通过微射流高压均质器(2.4 kpsi, 3次)进一步分散混合物。将混合物在60 °C下搅拌以蒸发丙酮，将

其置于真空烘箱中以去除气泡，倒入模具中并固化。制备得到环氧树脂和质量分数分别为1%、2%、3%的GQDs/EP复合材料。

1.3 γ 辐照

在室温、空气环境下用 ^{60}Co 辐射源以25 kGy/h的剂量率照射样品40 h，总剂量为1 MGy。

1.4 样品表征

通过透射电子显微镜(TEM)表征GQDs纳米颗粒的形貌和粒度信息。使用万能强度仪测试GQDs/EP复合材料的拉伸力学性能。实验夹距为20 mm，拉伸速度为1 mm/min，每组样本平均测试5次，以确保数据的可靠性。采用差示扫描量热仪(DSC)分析样品玻璃化转变温度。在的氮气气氛中，将样品以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率从室温升至220 $^{\circ}\text{C}$ ，退火，取第二次升温数据。利用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)和X射线光电子能谱仪

(XPS)分析了GQDs/EP复合材料辐照前后的化学结构变化。用电子自旋能谱仪(EPR)进行自由基分析。

2 结果与讨论

2.1 GQDs纳米颗粒的表征

GQDs的TEM图、荧光光谱图和FTIR光谱见图1。由图1(a)可见，GQDs纳米颗粒表现出优异的分散性和圆形形状，并且粒径在5 nm以内。由图1(b)所示，GQDs的紫外最大吸收波长在370 nm处，最大发射波长在470 nm左右处。图1(c)是GQDs的FTIR光谱图，1 096 cm^{-1} 、1 467 cm^{-1} 、1 650 cm^{-1} 处的拉伸振动归分别因于-C-O-C、-COO和C=O，2 882 cm^{-1} 和3 524 cm^{-1} 处分别是C-H和-OH基团的拉伸振动。GQDs表现出对羟基和羧基的吸收峰，提示纳米颗粒含有-COOH基团。

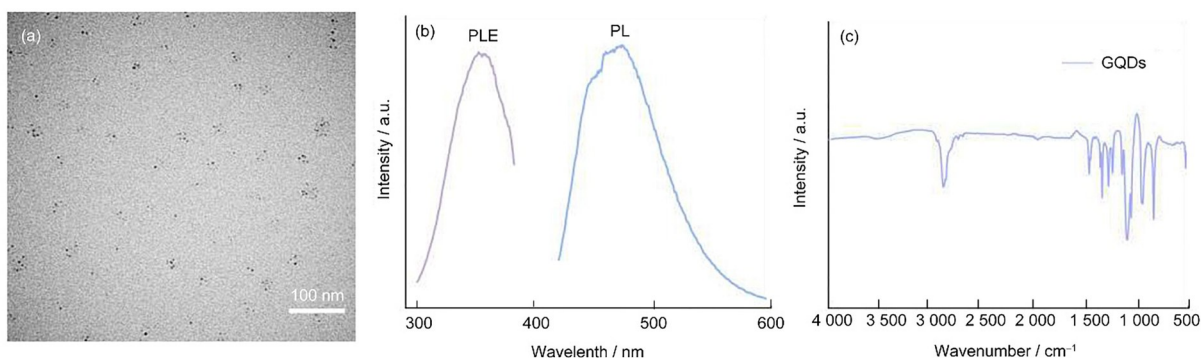


图1 GQDs的TEM图像(a), GQDs的荧光光谱图(b)和GQDs的FTIR光谱(c)
Fig.1 TEM image of GQDs (a), Fluorescence spectra of GQDs (b), and FTIR spectrum of GQDs (c)

2.2 辐照后GQDs/EP复合材料拉伸性能表征及热稳定性分析

如图2(a)所示，在引入GQDs纳米颗粒后，GQDs/EP复合材料的力学性能与纯环氧树脂力学性能差异不明显，引入纳米颗粒并未提高环氧树脂力学性能，这是因为在制备GQDs/EP复合材料过程中，为了更好分散纳米颗粒，通过加入丙酮来降低环氧树脂的黏度，但是残留的丙酮也对GQDs/EP复合材料的力学性能产生影响^[20]，导致GQDs/EP复合材料和环氧树脂最终力学性能无明显区别。经过辐照后的GQDs/EP复合材料与环氧树脂的拉伸实验结果如图2(b)所示，纯环氧树脂的力学性能有明显下降，而GQDs/EP复合材料的

力学性能降低程度明显低于环氧树脂，GQDs纳米颗粒的引入能够减少GQDs/EP复合材料在辐照环境中力学性能下降程度。然而，由于团聚，纳米颗粒质量分数为2%和3%的GQDs/EP复合材料的力学性能表现不佳，与纳米颗粒质量分数为1%的GQDs/EP复合材料相比有所下降。在高能辐照中， γ 射线会破坏环氧树脂的大分子链，产生高活性自由基，进一步破坏分子链，导致环氧树脂降解。GQDs作为自由基清除剂能够清除辐照产生的自由基，减少GQDs/EP复合材料辐照损伤，从而提高GQDs/EP复合材料在辐照环境中的稳定性。

玻璃化转变温度(T_g)是分子链能发生运动的最低温度，端基与结构单元差别不大时， T_g 随分子量的增加而升高，它是分子链发生的一种松弛现象。

如图 2(c) 所示，随着 GQDs 纳米颗粒的添加，GQDs/EP 复合材料的 T_g 有所提升，这是表明了纳米颗粒的加入减少了样品中的自由体积，阻碍了高分子链的热运动，GQDs 纳米颗粒提高了环氧树脂基体的热学性能。其次辐照后样品的 T_g 都有较为明显的降低。这是由于辐照破坏了环氧树脂大分子交联所致。在没有加入纳米颗粒的情况下，环氧树脂在辐照环境下，自由基会进一步破坏分子链，交联密度进一步降低，从而导致 T_g 下降。

GQDs 纳米颗粒的引入减弱了辐照后热学性能的下降，这一现象是由于具有优异自由基清除能力的 GQDs 能够有效地清除在辐照下由环氧树脂基体产生的自由基，并通过与 GQDs 增强环氧树脂基体热稳定性的协同作用，提升了经过辐照后 GQDs/EP 复合材料的热稳定性。为探究环氧树脂与 GQDs/EP 复合材料的辐照损伤机理，采用 XPS 和 FTIR 等方法对材料辐照前后的官能团和化学元素进行表征。

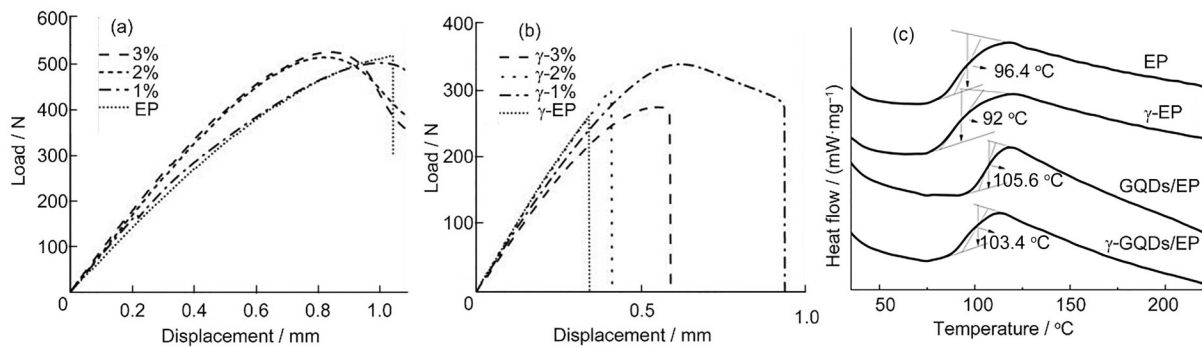


图 2 EP 和 GQDs/EP- x ($x=1\%$ 、 2% 、 3%) 经 1 MGy 伽马辐照前 (a) 和辐照后 (b) 的位移载荷曲线；经 1 MGy 伽马辐照前后 EP 和 GQDs 质量百分数为 1% GQDs/EP 复合材料的玻璃化转变温度 (c)

Fig.2 Displacement load curves of EP and GQDs/EP- x ($x=1\%$, 2% , 3%) before (a) and after (b) gamma irradiation at 1 MGy; glass transition temperature of EP and GQDs/EP composites with 1% mass percentage of GQDs before and after 1 MGy gamma irradiation (c)

2.3 辐照对材料化学结构的影响

图 3 为 $500\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 辐照前后 GQDs/EP 复合材料的 FTIR 光谱。

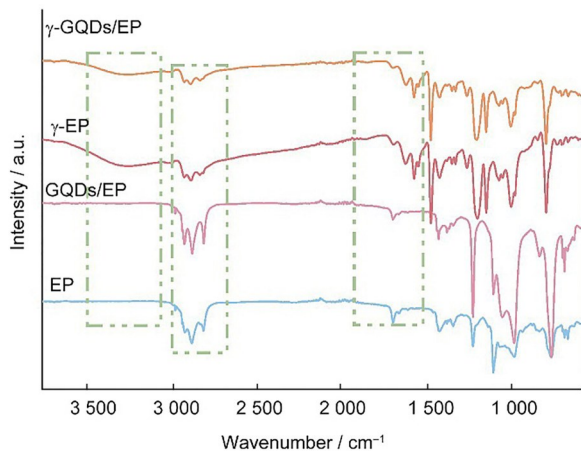


图 3 经 1 MGy 伽马辐照前后 EP 和 GQDs 质量百分数为 1% 的 GQDs/EP 复合材料的 FTIR 光谱

Fig.3 FTIR spectra of EP and GQDs/EP composites with 1% mass percentage of GQDs before and after 1 MGy gamma irradiation

由图 3， $1580\sim 1510\text{ cm}^{-1}$ 是苯环的典型振动吸

收峰， 1725 cm^{-1} 的峰是由 C=O 的拉伸振动引起的， 1243 cm^{-1} 和 1037 cm^{-1} 分别对应的是 C-O 和 C-O-C 的伸缩振动^[21]。可以观察到，引入 GQDs 纳米颗粒后 GQDs/EP 复合材料的含氧官能团增加。经过辐照后，环氧树脂与 GQDs/EP 复合材料在 1649 cm^{-1} 处出现新的吸收峰， 1649 cm^{-1} 的峰对应的是胺固化的环氧树脂氧化过程中酰胺键的形成。与未辐照的环氧树脂相比辐照后环氧树脂含氧官能团的吸收峰增强，说明在辐照过程中环氧树脂被氧化。辐照后 $2870\sim 2966\text{ cm}^{-1}$ 处 $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 拉伸振动峰明显降低，表明高能辐照会使环氧树脂与 GQDs/EP 复合材料的碳键断裂，即聚合物基体的大分子链断裂。引入 GQDs 后 GQDs/EP 复合材料氧化程度与分子链断裂程度低于环氧树脂，证明纳米颗粒能够降低辐照对 GQDs/EP 复合材料的损伤。

XPS 测试经常用来分析样品中含碳化学键的变化，如图 4(a) 所示，加入 GQDs 纳米颗粒后 GQDs/EP 复合材料中含氧官能团增加，与 FTIR 光谱所测结果一致。如图 4(b) 所示，辐照后的环氧树脂与 GQDs/EP 复合材料均可以观察到 C-C/C=C

键减少, C-O键和C=O双键增加。在环氧树脂中, C-C键是分子链的主要组成部分。C-C键的减少表明了降解现象^[22], C-O键和C=O键的增加表明氧的增加和材料的氧化。高能 γ 辐照作用于高聚物大分子链, 导致分子链断裂形成自由基, 这些自由基会进一步攻击分子链, 导致分子链断裂, 聚

合物性能下降。GQDs/EP复合材料的C-C/C=C键断裂程度低于纯环氧树脂键断裂的程度, 氧化程度也低于纯环氧树脂, 因此, 进一步证明GQDs能够减少环氧树脂辐照过程中自由基的产生, 去除辐照后产生的自由基, 从而降低辐照对环氧树脂的损伤。

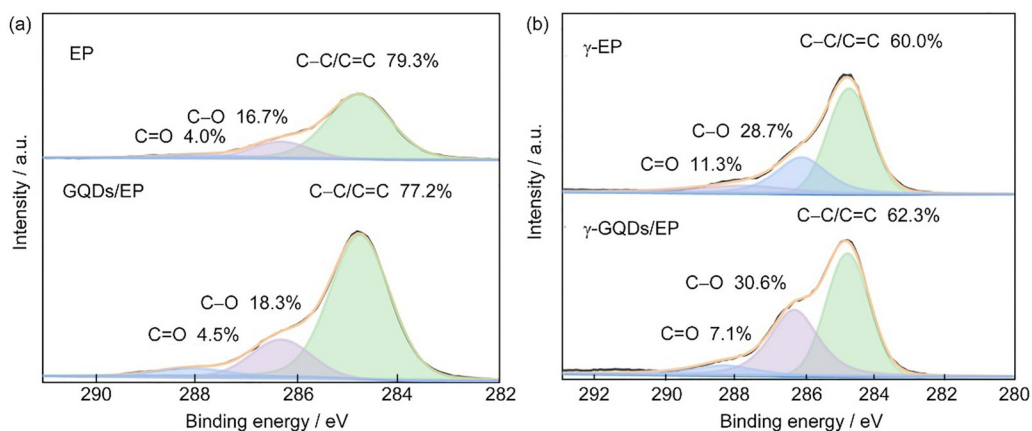


图4 经1 MGy伽马辐照前(a),辐照后(b)EP和GQDs质量百分数为1%的GQDs/EP复合材料的XPS C_{1s}光谱
Fig.4 XPS C_{1s} spectra of EP and GQDs/EP composites with 1% mass percentage of GQDs before irradiation (a) and after (b) 1 MGy gamma irradiation

2.4 自由基分析

在 γ 辐照过程中, 高能 γ 射线会产生电离效应, 环氧树脂基体中会产生大量的自由基, 自由基不会通过自身歧化而终止反应, 会进一步破坏分子链, 从而使得环氧树脂老化断裂, 使用寿命降低。

GQDs清除自由基的主要机制是表面羟基和羰基形成的共价键缺陷的氢供体以及 sp^2 碳域位点的加合物形成^[18]。为了进一步研究GQDs纳米粒子辐照后环氧树脂的自由基演化及其抗氧化机理, 用电子顺磁共振波谱仪研究了GQDs纳米粒子含量对自由基的影响, 结果见图5。

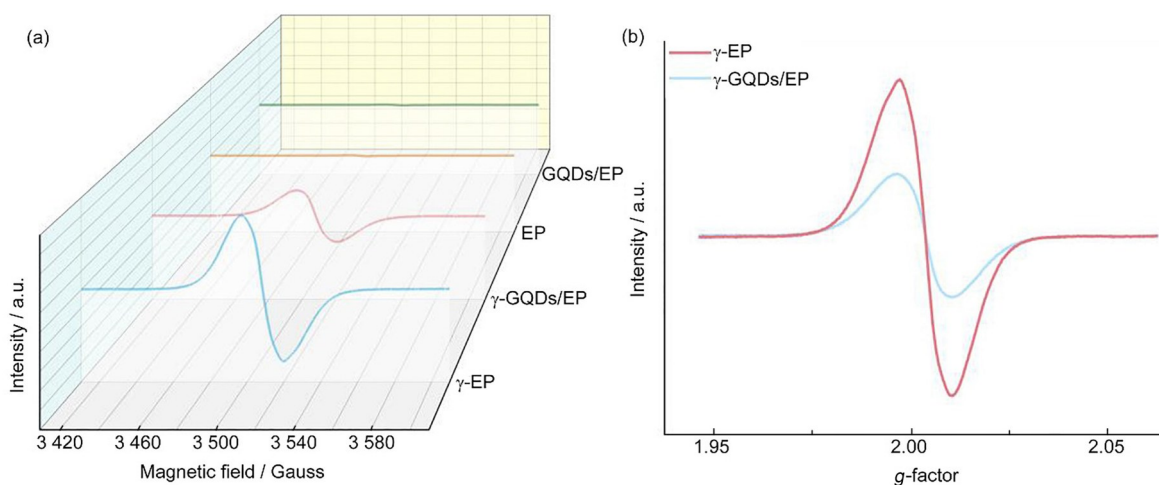


图5 EP和GQDs质量百分数为1%的GQDs/EP复合材料经1 MGy伽马辐照后的EPR谱:(a)高斯磁场谱;(b)g因子谱
Fig.5 EPR spectra of EP and GQDs/EP composites with 1% mass percentage of GQDs after 1 MGy gamma irradiation: (a) Gaussian magnetic field spectra; (b) g factor spectra

如图5(a)所示, 环氧树脂在辐照后产生大量自由基, 随着GQDs纳米颗粒的引入, 信号峰的强

度显著降低。这表明GQDs能够减少GQDs/EP复合材料辐照产生的自由基浓度, 并且GQDs纳米粒

子可以去除环氧树脂辐照后产生的自由基。 g 因子可用于对辐照后产生的自由基进行定性分析, 以确定自由基的类型, 其中每个 g 因子代表一个自由基。图 5(b) 显示了 γ 辐照后 GQDs/EP 复合材料的 g 因子。经过计算, g 值为 2.003 3, 得出结论, 自由基种类为过氧自由基^[23]。

3 结论

本文研究了环氧树脂与 GQDs/EP 复合材料在辐照条件下的降解机理, 结果表明, GQDs/EP 复合材料拉伸弹性模量下降程度明显低于环氧树脂。DSC 测试结果表明, 辐照后 GQDs/EP 复合材料的 T_g 高于环氧树脂。结合力学性能与热性能测试表明, GQDs/EP 复合材料在辐照环境中分子链断裂损伤低于环氧树脂, GQDs 纳米颗粒对于提升环氧树脂在高能辐照环境下的稳定性有一定的作用。采用 XPS、FTIR 和 EPR 方法研究了环氧树脂以及复合材料的辐照降解老化。实验结果表明, 环氧树脂和 GQDs/EP 复合材料的降解主要是环氧树脂在高能辐照下分子链断裂和辐射氧化。辐照后环氧树脂基体产生自由基、自由基与空气中的氧气反应生成过氧自由基。GQDs 的引入使得 GQDs/EP 复合材料辐照后氧化程度以及在辐照环境下产生的自由基含量明显低于环氧树脂。这表明 GQDs 纳米颗粒天然的 sp^2 杂化、大量的官能团以及结构缺陷等使其具有优异的清除自由基的功能。总之, GQDs 纳米颗粒可以提高环氧树脂的抗辐射性能, 为环氧树脂在辐射环境中的长期使用提供了一种新的方法。

作者贡献声明 候金霞负责 GQDs 纳米颗粒、环氧树脂与 GQDs/EP 复合材料的制备、辐照实验及结构表征, 实验数据处理和分析, 论文的撰写和修改; 裴晓园和周新科协助指导复合材料的性能测试; 王维和尹跃对本文进行了校对和语言修改; 刘胜凯和徐志伟负责本文的研究思路和实验方案。所有作者均已阅读并认可该论文最终版的所有内容。

参考文献

1 Zheng L F, Wang L N, Wang Z Z, *et al.* Effects of γ -ray irradiation on the fatigue strength, thermal conductivities and thermal stabilities of the glass fibres/epoxy resins composites[J]. *Acta Metallurgica Sinica (English*

Letters), 2018, **31**(1): 105-112. DOI: 10.1007/s40195-017-0692-2.

2 Joshi S, Snehalatha V, Sivasubramanian K, *et al.* Radiation stability of epoxy-based gamma shielding material[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2019, **28**(12): 7332-7341. DOI: 10.1007/s11665-019-04487-0.

3 常乐, 张衍, 刘育建, 等. 环氧树脂的 γ 射线辐照损伤机理研究 [J]. *热固性树脂*, 2016, **31**(1): 10-14. DOI: 10.13650/j.cnki.rgxs.2016.01.003.

CHANG Le, ZHANG Yan, LIU Yujian, *et al.* Study on the damage mechanism for epoxy resin under gamma irradiation[J]. *Thermosetting Resin*, 2016, **31**(1): 10-14. DOI: 10.13650/j.cnki.rgxs.2016.01.003.

4 Xia W, Wang T, Song L, *et al.* Graphene/epoxy composite coating damage under γ -ray irradiation and corrosion protection[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2018, **33**(1): 35. DOI: 10.15541/jim20170143.

5 Barathi Dassan E G, Anjang Ab Rahman A, Abidin M S Z, *et al.* Carbon nanotube - reinforced polymer composite for electromagnetic interference application: a review[J]. *Nanotechnology Reviews*, 2020, **9**(1): 768-788. DOI: 10.1515/ntrev-2020-0064.

6 Tiwari V K, Kulriya P K, Avasthi D K, *et al.* Radiation-resistant behavior of poly(vinylidene fluoride)/layered silicate nanocomposites[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2009, **1**(2): 311-318. DOI: 10.1021/am800040q.

7 Liu Y, Zhang S Q, Pei X Y, *et al.* Free radical scavenging behavior of multidimensional nanomaterials in γ -irradiated epoxy resin and mechanical and thermal performance of γ -irradiated composites[J]. *Composites Part C: Open Access*, 2021, **4**: 100095. DOI: 10.1016/j.jcomc.2020.100095.

8 Bacon M, Bradley S J, Nann T. Graphene quantum dots [J]. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2014, **31**(4): 415-428. DOI: 10.1002/ppsc.201300252.

9 Zhu J L, Tang Y F, Wang G, *et al.* Green, rapid, and universal preparation approach of graphene quantum dots under ultraviolet irradiation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9**(16): 14470-14477. DOI: 10.1021/acsami.6b11525.

10 Liu Q A, Guo B D, Rao Z Y, *et al.* Strong two-photon-induced fluorescence from photostable, biocompatible nitrogen-doped graphene quantum dots for cellular and deep-tissue imaging[J]. *Nano Letters*, 2013, **13**(6): 2436-

2441. DOI: 10.1021/nl400368v.
- 11 Li L S, Yan X. Colloidal graphene quantum dots[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, **1**(17): 2572-2576. DOI: 10.1021/jz100862f.
- 12 Nafiujjaman M, Joon H, Kwak K S, *et al.* Synthesis of nitrogen- and chlorine-doped graphene quantum dots for cancer cell imaging[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2018, **18**(6): 3793-3799. DOI: 10.1166/jnn.2018.15242.
- 13 Zheng X T, Ananthanarayanan A, Luo K Q, *et al.* Glowing graphene quantum dots and carbon dots: properties, syntheses, and biological applications[J]. *Small*, 2015, **11**(14): 1620-1636. DOI: 10.1002/smll.201402648.
- 14 Sun M X, Fang Q Y, Xie D, *et al.* Heterostructured graphene quantum dot/WSe₂/Si photodetector with suppressed dark current and improved detectivity[J]. *Nano Research*, 2018, **11**(6): 3233-3243. DOI: 10.1007/s12274-017-1855-1.
- 15 Liu S S, Wang W, Hu Y L, *et al.* Hetero-shaped coral-like catalysts through metal-support interaction between nitrogen-doped graphene quantum dots and PtPd alloy for oxygen reduction reaction[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, **364**: 137314. DOI: 10.1016/j.electacta.2020.137314.
- 16 Wang L F, Li Y, Wang Y M, *et al.* Chlorine-doped graphene quantum dots with enhanced anti- and pro-oxidant properties[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, **11**(24): 21822-21829. DOI: 10.1021/acsami.9b03194.
- 17 Shen C, Ge S Y, Pang Y Y, *et al.* Facile and scalable preparation of highly luminescent N, S co-doped graphene quantum dots and their application for parallel detection of multiple metal ions[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2017, **5**(32): 6593-6600. DOI: 10.1039/C7TB00506G.
- 18 Wang Y M, Kong W H, Wang L F, *et al.* Optimizing oxygen functional groups in graphene quantum dots for improved antioxidant mechanism[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, **21**(3): 1336-1343. DOI: 10.1039/C8CP06768F.
- 19 Dong Y Q, Shao J W, Chen C Q, *et al.* Blue luminescent graphene quantum dots and graphene oxide prepared by tuning the carbonization degree of citric acid[J]. *Carbon*, 2012, **50**(12): 4738-4743. DOI: 10.1016/j.carbon.2012.06.002.
- 20 Loos M R, Coelho L A F, Pezzin S H, *et al.* The effect of acetone addition on the properties of epoxy[J]. *Polímeros*, 2008, **18**(1): 76-80. DOI: 10.1590/s0104-14282008000100015.
- 21 Jana S, Zhong W H. FTIR study of ageing epoxy resin reinforced by reactive graphitic nanofibers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, **106**(5): 3555-3563. DOI: 10.1002/app.26925.
- 22 Jiao L M, Wang Y, Wu Z H, *et al.* Effect of gamma and neutron irradiation on properties of boron nitride/epoxy resin composites[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2021, **190**: 109643. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2021.109643.
- 23 Ji Z Y, Zhang F, Chen H B, *et al.* Study on the species and stability of free radicals in bisphenol-a based epoxy resin induced by γ irradiation up to 1000 kGy[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2022, **197**: 110220. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2022.110220.