

含氮石墨烯量子点的制备及其光学性质研究

张东梅, 田磊, 郭慧林

(西北大学 化学与材料科学学院, 合成与天然功能分子化学教育部重点实验室, 西安 710069)

摘要: 采用水热法一步合成了含氮石墨烯量子点(NGQDs), 通过原子力显微镜(AFM)、透射电镜(TEM)、X 射线光电子能谱(XPS)等对 NGQDs 的形貌和组成进行表征, 并进一步通过紫外-可见光谱(UV-Vis)、荧光光谱(PL)等手段研究了 NGQDs 的光学性质。AFM 和 TEM 分析结果表明, NGQDs 尺寸约为 8.9 nm、厚度为 0.6~2.0 nm (即 1~3 个碳原子层)。XPS 分析结果表明 NGQDs 中氮含量约为 17%, 且氮元素主要以“吡咯 N”形式存在。光谱学实验表明, NGQDs 的激发光谱与吸收光谱基本一致, 且其发射光谱与激发波长之间不存在依赖关系。此外, NGQDs 的量子产率为~18%, 并随着含氮量的增加而增加, 且其荧光寿命衰变曲线可以被拟合成很好的双指数衰变曲线($\tau_1=2.93$ ns, $\tau_2=9.00$ ns), 表明 NGQDs 有两种发色源, 即边缘富含含氧官能团的 sp^2 碳簇和含氮五元环-吡咯环。

关键词: 石墨烯量子点; 水热法; 氮掺杂; 光学性质

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Preparation and Optical Properties of Graphene Quantum Dots Containing Nitrogen

ZHANG Dong-Mei, TIAN Lei, GUO Hui-Lin

(Key Laboratory of Synthetic and Natural Functional Molecule Chemistry (Ministry of Education), College of Chemistry and Materials Science, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: Graphene quantum dots containing nitrogen (NGQDs) were synthesized by the hydrothermal method. AFM, TEM and XPS were employed to investigate the morphology and composition of NGQDs, and their optical properties were studied by UV-Vis and photoluminescent (PL) spectroscopy. AFM and TEM images showed that NGQDs were about 8.9 nm in size and 0.6~2.0 nm in thickness (1~3 layers graphene). The result of XPS showed that nitrogen content in NGQDs was ~17% and nitrogen existed mainly in the form of "pyrrolic N". Spectroscopy experiments indicated that excitation spectra of NGQDs were similar to their absorption spectra, and their emission spectra were excitation-independent. In addition, quantum yield of NGQDs was calculated to be ~18%, increasing with the content of nitrogen in NGQDs increase. Furthermore, the lifetime decay curve was well fitted to a double exponential decay curve ($\tau_1=2.93$ ns, $\tau_2=9.00$ ns), which indicates that there are two feature chromophores in NGQDs. The chromophores are sp^2 clusters with oxygen groups and pyrrolic ring.

Key words: graphene quantum dots; hydrothermal method; nitrogen doped; optical properties

石墨烯量子点(GQDs)因其毒性低、生物相容性好、抗光漂白能力强、荧光性质稳定且光学性质容

易调控, 而在生物/细胞成像^[1-3]、DNA 及蛋白质检测^[4-5]等领域得到广泛应用。GQDs 的荧光性质主要

收稿日期: 2016-04-05; 收到修改稿日期: 2016-05-29

基金项目: 陕西省自然科学基金(2014JM2042); 陕西省教育厅专项基金(14JK1728)

Natural Science Foundation of Shaanxi Province of China (2014JM2042); Scientific Research Foundation of Education Bureau of Shaanxi Province of China (14JK1728)

作者简介: 张东梅(1987-), 女, 硕士研究生. E-mail: 310415503@qq.com

通讯作者: 田磊, 讲师. E-mail: tianl@nwu.edu.cn; 郭慧林, 教授. E-mail: hlguo@nwu.edu.cn

受量子点的形状、尺寸和边缘功能团等影响^[6-8]。通过对 GQDs 进行化学改性,如生成衍生物、表面官能团化、化学修饰或掺杂等,能够改变其能带结构和电子性能,进而调控其物理化学性能。其中氮掺杂是调节 GQDs 电子能带结构和禁带宽度的有效手段^[9-11]。氮在石墨烯中的主要存在形式有三种,分别对应于吡啶氮(pyridinic-N)、吡咯氮(pyrrolic-N)和石墨化氮(graphitic-N)^[12],其中,吡啶氮和石墨化氮是导致其电催化活性增强的主要原因^[13],而吡咯氮则主要影响其光学性质^[14]。

近年来,GQDs 制备及其荧光性质的开发应用引起人们极大的兴趣。GQDs 的制备方法有“自上而下”和“自下而上”两大类。“自上而下”是利用强酸氧化^[15]、电化学氧化^[13]、光-芬顿氧化^[16]等方法对二维石墨烯薄片进行切割得到 GQDs,该方法制备的 GQDs 粒径分布极不均匀,且产品产率和量子产率都很低。而“自下而上”是采用有机小分子作为前驱体,经过热解或聚合等反应过程制备 GQDs^[17-19],该方法可以通过对有机前驱体的选择和碳化条件的控制达到调控 GQDs 物理化学性质的目的。通过热解固体柠檬酸或水热处理柠檬酸-氢氧化钠(或柠檬酸-尿素)混合溶液是获得 GQDs(或 NGQDs)的主要手段之一,但是研究主要侧重于材料的制备及表征^[13-14,18],而关于其荧光性质及其发光机制的研究还有待加强。

本工作以柠檬酸为碳源、尿素为氮源,采用水热法一步合成了 NGQDs。通过 AFM、TEM、XPS、FT-IR 等手段对材料的形貌和组成进行了表征,采用光谱手段详细地研究了 NGQDs 的吸收光谱、荧光发射光谱、量子产率及其荧光寿命,并分析了其可能的发光原因。

1 实验方法

1.1 试剂及药品

柠檬酸(分析纯)和尿素(分析纯)由天津科密欧化学试剂有限公司生产,无水乙醇(分析纯)由四川西陇化工有限公司生产。高纯水由 Milli-Q Advantage A10 Reference 超纯水系统提供。

1.2 量子点的制备

将 2.1 g(10 mmol)柠檬酸与尿素按物质的量比为 1:1、1:2、1:3、1:4 分别溶解于 5 mL 水中,搅拌直到形成均一、透明且澄清的溶液。然后转移到 20 mL 聚四氟乙烯反应釜中,升高温度至 160℃并保持 4 h,自然冷却至室温。随后加入一定量的无水乙醇,静置一段时间,在 8000 r/min 转速下离心 10 min,重复 3 次,将离心后的沉淀在 60℃下真空干燥得到 NGQDs-*X* (*X*=1,2,3,4)。

1.3 量子点的表征方法

利用原子力显微镜(AFM,美国 Bruker Multi-Mode-8)对样品表面结构进行分析;利用 H6010 透射电子显微镜(TEM,日本 Hitachi)对样品粒径进行分析;使用 X 射线光电子能谱(XPS,美国 Thermo Scientific 公司生产,光源 AlK α ,光板尺寸 400 μ m)分析样品的表面组成;利用 TENSOR-27 傅里叶红外光谱仪(FT-IR,德国 Bruker)分析样品所含的官能团;使用 UV-2550 紫外可见分光光度计(UV-Vis,日本 Shimadzu)获得 NGQDs 在水中的紫外-可见吸收光谱;使用 F-4500 荧光分光光度计(日本 Shimadzu)对 NGQDs 的光学性质进行分析。

2 结果与讨论

不同配比的柠檬酸与尿素经水热反应后得到的氮掺杂石墨烯量子点 NGQDs-*X*,在 365 nm 的紫外灯照射均发出强烈的蓝色荧光。元素分析结果表明,随着尿素用量的增加,量子点的氮含量依次增加(表 1),与文献[21]支撑材料表 S1 中结果相近。此外,以硫酸奎宁作为标准参考物(*QY*=57.7%),测定了 NGQDs 的荧光量子产率,结果如表 1 所示。从表 1 可以看出,NGQDs 的量子产率随着氮含量增加而增加。下面对 NGQDs 的结构、组成及光学性质进行详细地研究。

2.1 量子点的结构及组成

2.1.1 AFM 和 TEM 表征

图 1(a)为 NGQDs-3 的 AFM 形貌,从图中看出,NGQDs-3 的高度大约分布在 0.6~2.0 nm 之间,说明

表 1 NGQDs 的元素分析结果和量子产率
Table 1 Elements analysis and quantum yield of NGQDs

Sample	C/wt%	N/wt%	H/wt%	Quantum yield (<i>QY</i>)
NGQDs-1	32.90	13.41	6.318	8.50%
NGQDs-2	32.28	15.87	6.469	12.59%
NGQDs-3	35.27	17.29	6.270	18.11%
NGQDs-4	36.52	17.76	6.133	18.24%

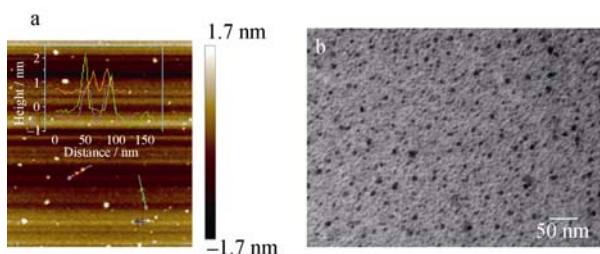


图 1 NGQDs-3 的 AFM 形貌及高度分布(a)和 TEM 照片(b)
Fig. 1 AFM image of NGQDs-3 and the height profiles along the line (a) and corresponding TEM image (b)

NGQDs-3 约为 1~3 层石墨烯薄片。图 1(b)为 NGQDs-3 的 TEM 照片, 经 nano measurer 软件分析其粒径分布约为 6~12 nm, 平均粒径约 (8.9 ± 1.7) nm。

2.1.2 XPS 表征

图 2 (a)为 NGQDs-3 的 XPS 全谱图, 从图中看出, NGQDs-3 的全谱图中出现了三个信号峰, 分别是 C1s(284.4 eV)、N1s(399.8 eV)和 O1s(531.5 eV), 说明所制备的 NGQDs-3 中含有 N 元素。图 2(b)为 NGQDs-3 的高分辨 C1s XPS 谱图, 从图中看出 NGQDs-3 中 C 主要以 C=C 或 C-C(284.4 eV)、C-O(286.1 eV)、C-N(287.2 eV)和 C=O(288.0 eV)形式存在。并且 C1s 中 C-N 峰的存在, 说明尿素中的 N 元素已成功地掺杂到 NGQDs 中。此外, 对 NGQDs 的

N1s 进行了分峰拟合, 如图 2(c), 可以看出 NGQDs-3 中的 N 元素确实以“吡咯 N”形式存在。

2.1.3 FT-IR 表征

通过红外光谱手段可以定性分析 NGQDs-3 中所含的官能团。图 3 所示为 NGQDs-3 的 FT-IR 图, 从图中看出, 在 3426 和 3186 cm^{-1} 归属于 N-H 伸缩振动吸收峰, 1710 和 1580 cm^{-1} 的吸收峰分别对应于 C=O 键的伸缩振动和 C=C 键的伸缩振动, 1405 和 1172 cm^{-1} 归属于 C=N 双键的伸缩振动和 C-N 单键的伸缩振动。以上结果表明, N 原子确实存在于 NGQDs-3 结构中。

2.2 量子点的光学性质研究

2.2.1 UV-Vis 光谱及荧光发射和激发光谱

为了考察 NGQDs 的光学性质, 测试了样品的 UV-Vis 光谱、荧光发射及激发光谱。图 4 是 NGQDs 分散液的 UV-Vis 光谱图, 从图中可以看出, NGQDs 均出现了两个吸收峰, 分别位于 237 nm(5.23 eV)和 332 nm(3.73 eV), 分别对应于 NGQDs 中的 C=C 键中的 $\pi-\pi^*$ 跃迁和含氧官能团中 C=O 键的 $n-\pi^*$ 跃迁。这与利用热解-水热掺杂两步法制备的氮掺杂石墨烯量子点特征峰一致^[14]。

图 5 分别为 NGQDs 的激发光谱(a)和发射光谱(b), 可以看出, NGQDs 的最大激发波长为 350 nm,

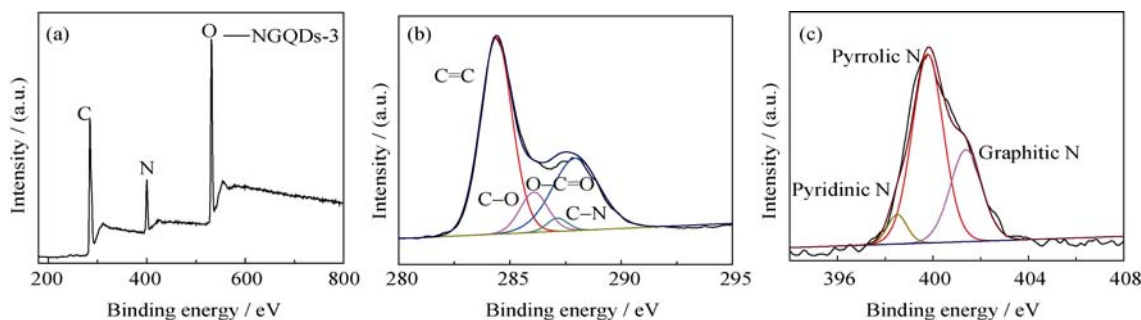


图 2 NGQDs-3 的 XPS 全谱图(a)、C1s 谱图(b)和 N1s 谱图(c)
Fig. 2 XPS survey spectrum (a), C1s spectra (b) and N 1s spectra of NGQDs-3

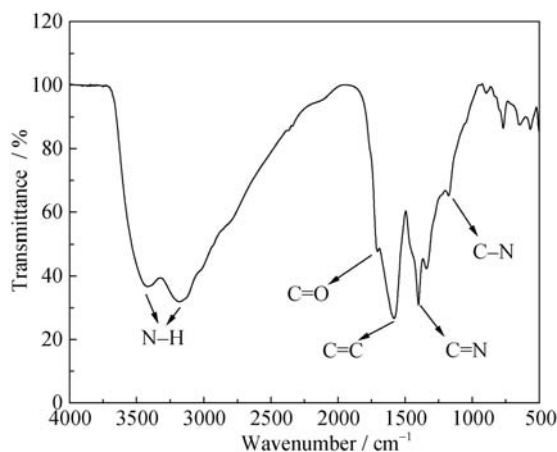


图 3 NGQDs-3 傅里叶红外光谱图
Fig. 3 FT-IR spectrum of NGQDs-3

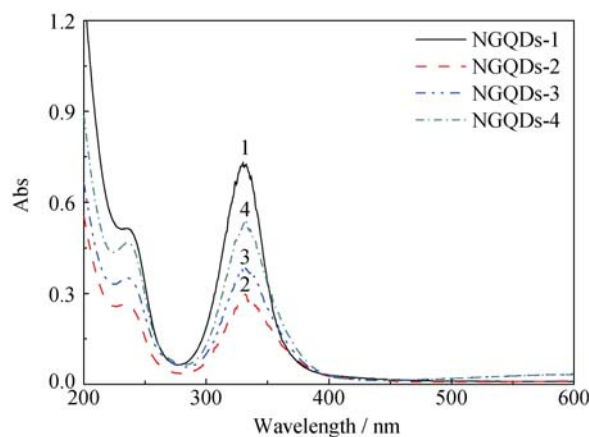


图 4 NGQDs 的紫外可见光谱图
Fig. 4 UV-Vis spectra of NGQDs

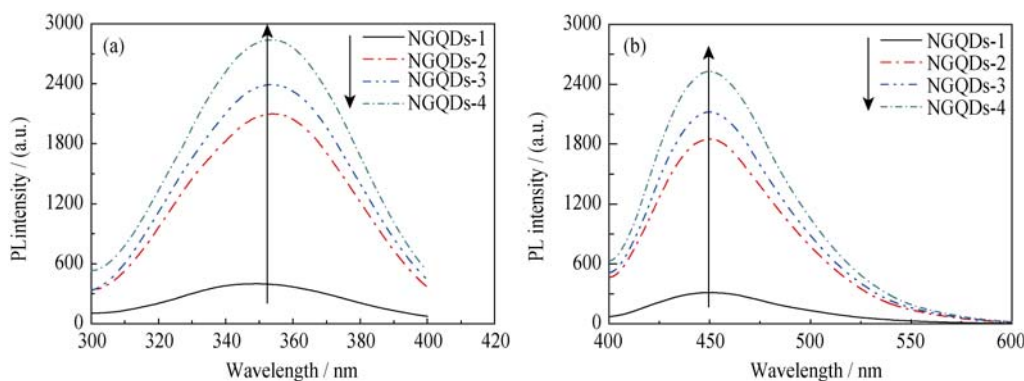


图 5 NGQDs 的激发光谱图(a)和发射光谱图(b)

Fig. 5 Excitation spectra (a) and emission spectra (b) of NGQDs

最大发射波长均为 450 nm (2.82 eV)。相比于不含氮石墨烯量子点的最大发射波长 (460 nm)^[14], NGQDs 的最大发射波长蓝移了 10 nm。这主要是因为 NGQDs 中含有许多具有较强的吸电子能力的吡咯 N, 导致其发射波长发生蓝移。此外, 随着 NGQDs 中含氮量的增加, 其荧光发射强度增强。

2.2.2 激发波长对发射光谱的影响

图 6 是 NGQDs-3 在不同激发波长下的发射光谱图。与 NGQDs-3 相似, 所有的 NGQDs 在其激发波长变化时, 它们的最大发射波长都在 450 nm 处, 没有发生移动。说明 NGQDs 的发射光谱和激发波长之间不存在依赖关系, 表明水热法制备得到的 NGQDs 粒径大小和表面比较均一。

2.2.3 酸度对发射光谱的影响

由于表面官能团对 NGQDs 的荧光性质的影响很大, 因此实验研究了酸度对 NGQDs-3 荧光强度的影响。从图 7 可以看出, 当 $\text{pH} < 6$ 时, 荧光强度随着酸度的减小而逐渐增强; 当 $\text{pH} \geq 7$ 时, 荧光强度基本不随 pH 的变化而变化。原因如下: 在酸性条件下, 由于 NGQDs 表面的含氧官能团容易形成氢键, 引起 NGQDs 的聚集, 在一定程度上造成荧

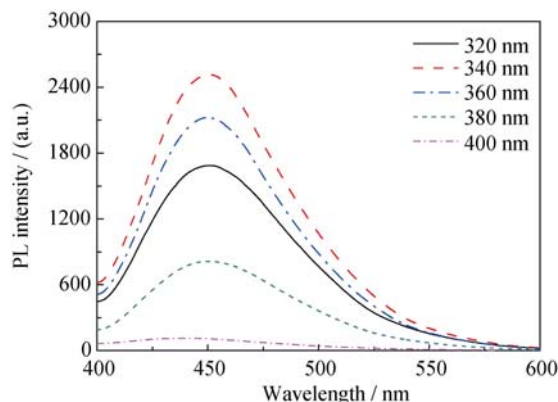


图 6 NGQDs-3 在不同激发波长下的发射光谱图

Fig. 6 Emission spectra of NGQDs-3 at different excitation wavelengths

光猝灭; 而在碱性条件下, 由于含氧官能团的表面去质子化作用而带负电荷, 通过静电排斥作用使得 NGQDs 以单分散状态存在, 因此其荧光强度基本不随 pH 的改变而变化。在此后测试中所用的 NGQDs 均在 $\text{pH} = 7$ 条件下进行。

2.2.4 抗紫外漂白和稳定性的研究

荧光材料的稳定性是一个非常重要的性质, 实验测试了 NGQDs-3 的抗紫外漂白性(图 8(a))。实验

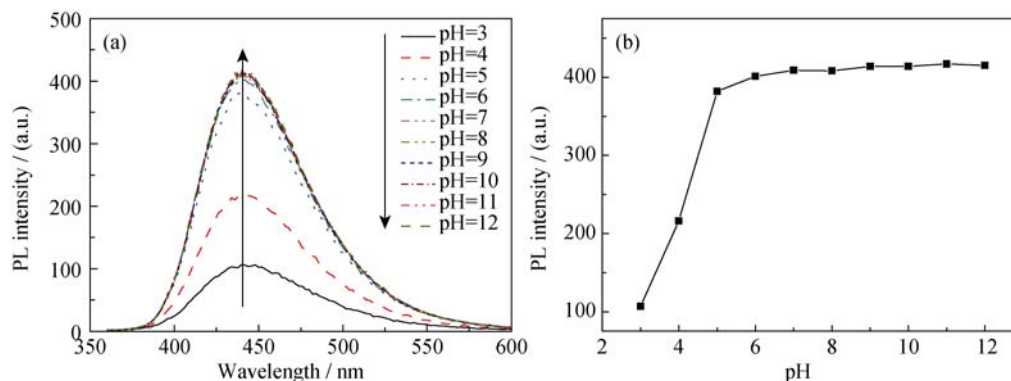


图 7 不同 pH 时的 NGQDs-3 荧光光谱图(a)和荧光强度(b)

Fig. 7 PL spectra and intensities of NGQDs-3 at different pH

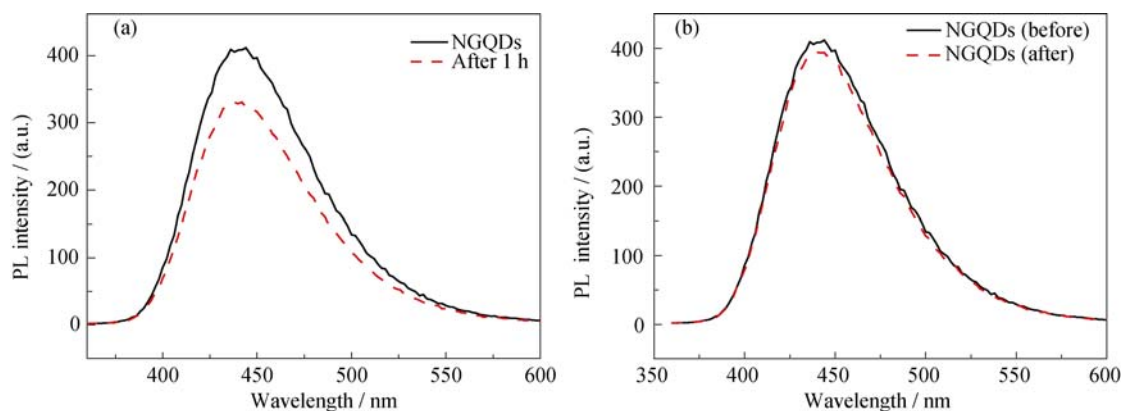


图 8 NGQDs-3 在 365 nm 紫外灯照射 1 h 前后(a)和放置一个月前后(b)的荧光光谱图

Fig. 8 PL spectra of NGQDs-3 before and after irradiating in 365 nm UV lamp for 1 h (a) and before and after placing for 1 month (b)

发现, 当用 360 nm 的紫外灯照射 1 h 后, 其荧光强度仅下降了 7.93%, 说明 NGQDs-3 具有较好的抗紫外漂白能力。此外, 实验还测试了 NGQDs-3 放置一个月前后的荧光强度(图 8(b))。发现放置一个月后, NGQDs-3 的荧光强度仅仅下降了 0.5%, 说明 NGQDs 具有良好的光学稳定性。

2.2.5 荧光量子产率和荧光寿命

量子产率是表征量子点光学性质的重要参数, 实验以硫酸奎宁作为标准参考物, 测定了 NGQDs 的荧光量子产率, 如表 1 所示。可以看出, 随着氮含量的增加, 相应 NGQDs 的 QY 是增大的, 但比通过热解-水热掺杂两步法得到的 NGQDs (22.4%^[14]) 的荧光量子产率略小。

图 9 为 NGQDs-3 的荧光寿命衰变曲线, 该曲线可以很好地拟合为双指数衰变曲线, 这说明 NGQDs-3 有两种发色源。拟合公式如(1)所示

$$I(t) = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (1)$$

其中 A 为权重系数, τ 为荧光衰减寿命, $\tau_1=2.93$ ns (20.8%), $\tau_2=9.00$ ns (79.2%)。

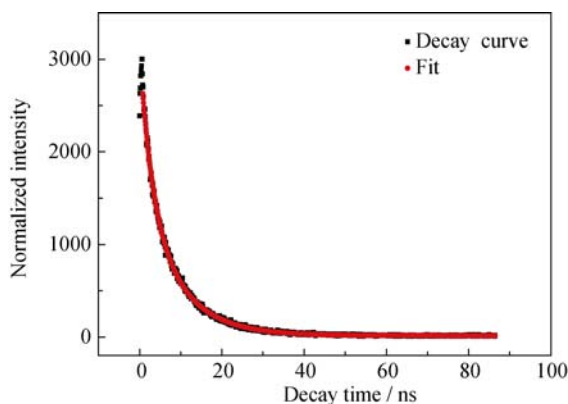


图 9 NGQDs-3 的荧光寿命衰变曲线

Fig. 9 PL decay curves of NGQDs-3

根据 NGQDs-3 的荧光强度与其环境 pH 之间的关系, 可以认为其一种发色源为边缘含氧官能团的 sp^2 碳簇^[20]。根据 NGQDs 的蓝色荧光光谱与其激发波长之间不存在依赖关系以及 NGQDs 中氮原子主要以吡咯氮的形式存在, 断定其另一种发色源为含氮五元环——吡咯环^[14, 20-21]。有关 NGQDs 更为深入的荧光发光原理还需要进行深入研究。图 10 为 NGQDs 的荧光发光示意图。

3 结论

通过水热法制备了含氮石墨烯量子点 NGQDs。

TEM 和 AFM 测试说明 NGQDs 的尺寸约 8.9 nm、厚度为 1~3 层石墨烯薄片; XPS 和 FT-IR 光谱综合表明, NGQDs 中 N 元素主要以“吡咯 N”形式存在; 光学实验结果表明: NGQDs 的量子产率为 18%, 并随着含氮量的增加而增加。NGQDs 的荧光寿命衰变曲线可以拟合成很好的双指数衰变曲线($\tau_1=2.93$ ns, $\tau_2=9.00$ ns), 认为 NGQDs 存在两种发色源, 并且 NGQDs 发射光谱与激发波长之间不存在依赖关系。此外, NGQDs 还具有较好的抗紫外漂白性能力和稳定性, 因而在生物成像、光学传感器等领域有广阔的应用前景。

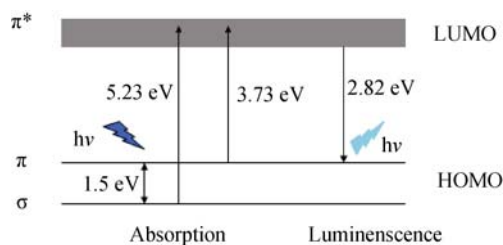


图 10 NGQDs 的荧光发光机制示意图

Fig. 10 Schematic diagram of photoluminescence of NGQDs

参考文献:

- [1] PENG J, GAO W, GUPTA B K, *et al.* Graphene quantum dots derived from carbon fibers. *Nano Letter*, 2012, **12**(2): 844–849.
- [2] ZHU S, ZHANG J, QIAO C, *et al.* Strongly green-photoluminescent graphene quantum dots for bioimaging applications. *Chemical Communications*, 2011, **47**(24): 6858–6860.
- [3] ZHANG M, BAI L, SHANG W, *et al.* Facile synthesis of water-soluble, highly fluorescent graphene quantum dots as a robust biological label for stem cells. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**(15): 7461–7467.
- [4] BENVIDI A, RAJABZADEH N, MAZLOUM-ARDAKANI M, *et al.* Comparison of impedimetric detection of DNA hybridization on chemically and electrochemically functionalized multi-wall carbon nanotubes modified electrode. *Sensors and Actuators B*, 2015, **207**: 673–682.
- [5] WANG Y, ZHANG L, LIANG R P, *et al.* Using graphene quantum dots as photoluminescent probes for protein kinase sensing. *Analytical Chemistry*, 2013, **85**(19): 9148–9155.
- [6] NURUNNABI M, KHATUM Z, REECK G R, *et al.* Near infra-red photoluminescent graphene nanoparticle greatly expands use in noninvasive biomedical imaging. *Chemical Communications*, 2013, **49**(44): 5079–5081.
- [7] SHEN J, ZHU Y, YANG X, *et al.* One-pot hydrothermal synthesis of graphene quantum dots surface-passivated by polyethylene glycol and their photoelectric conversion under near-infrared light. *New Journal of Chemistry*, 2012, **36**(1): 97–101.
- [8] KIM S, HWANG S W, KIM M K, *et al.* Anomalous behaviors of visible luminescence from graphene quantum dots: interplay between size and shape. *ACS Nano*, 2012, **6**(9): 8203–8208.
- [9] WANG Y, SHAO Y, MATSON D W, *et al.* Nitrogen-doped graphene and its application in electrochemical biosensing. *ACS Nano*, 2010, **4**(4): 1790–1798.
- [10] WANG X, LI X, ZHANG L, *et al.* N-doping of graphene through electrothermal reactions with ammonia. *Science*, 2009, **324**(5928): 768–771.
- [11] XUE Y, LIU J, CHEN H, *et al.* Nitrogen-doped grapheme foams as metal-free counter electrodes in high-performance dye-sensitized solar cells. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, **51**(48): 12124–12127.
- [12] LIN Z, WALLER G H, LIU Y, *et al.* Simple preparation of nanoporous few-layer nitrogen-doped graphene for use as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reactions. *Carbon*, 2013, **53**(3): 130–136.
- [13] LI Y, ZHAO Y, CHENG H, *et al.* Nitrogen-doped graphene quantum dots with oxygen-rich functional groups. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **134**(1): 15–18.
- [14] HAO Y N, GUO H L, TIAN L, *et al.* Enhanced photoluminescence of pyrolic-nitrogen enriched graphene quantum dots. *RSC Advance*, 2015, **5**(54): 43750–43755.
- [15] PAN D Y, ZHANG J C, LI C, *et al.* Hydrothermal route for cutting graphene sheets into blue-luminescent graphene quantum dots. *Advanced Materials*, 2010, **22**(6): 734–738.
- [16] ZHOU X, ZHANG Y, WANG C, *et al.* Photo-Fenton reaction of graphene oxide: a new strategy to prepare graphene quantum dots for DNA cleavage. *ACS Nano*, 2012, **6**(8): 6592–6599.
- [17] LIU R L, WU D Q, FENG X L. Bottom-up fabrication of photoluminescent graphene quantum dots with uniform morphology. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133**(39): 15221–15223.
- [18] 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. *Carbon*, 2012, **50**(12): 4738–4743.
- [19] KIM J H, SUH J S. Size-controllable and low-cost fabrication of graphene quantum dots using thermal plasma jet. *ACS Nano*, 2014, **8**(5): 4190–4196.
- [20] EDA G, LIN Y Y, MATTEVI C. Blue Photoluminescence from chemically derived graphene oxide. *Advanced Materials*, 2010, **22**(4): 505–509.
- [21] QU D, ZHENG M, ZHANG L G, *et al.* Formation mechanism and optimization of highly luminescent N-doped graphene quantum dots. *Scientific Reports*, 2014, **4**: 5294–1–9.