

文章编号: 1000-7032(2015)04-0413-06

一步水热法合成的石墨烯量子点及其在锰离子探测中的应用

吴春霞^{1,2*}, 宋泽琳¹

(1. 江苏大学 江苏省重点实验室光子制造科学与技术中心, 江苏 镇江 212013;

2. 东南大学 生物电子学国家重点实验室, 江苏 南京 210096)

摘要: 以还原氧化石墨烯为前驱体, 采用一步水热法成功制备出了近似球状、分散性良好、尺寸均一的石墨烯量子点。通过傅立叶红外光谱 (FTIR)、紫外-可见吸收光谱、荧光光谱等光学手段对样品的结构和光学性能进行了表征, 结果显示制备的石墨烯量子点表面含有丰富的含氧官能团, 在紫外区有很强的吸收, 发射峰强而窄, 表现出激发波长不依赖的荧光性能。研究结果表明石墨烯量子点可应用于 Mn^{2+} 微量探测, 石墨烯量子点的荧光强度会随着所加入的 Mn^{2+} 浓度的增大而降低, 在 0 ~ 400 $\mu\text{mol/L}$ 间的校准曲线呈线性相关。

关键词: 石墨烯量子点; 一步水热法; 荧光; 锰离子探测

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.3788/fjxb20153604.0413

One-step Hydrothermal Synthesis of Graphene Quantum Dots and The Application for Mn^{2+} Detection

WU Chun-xia^{1,2*}, SONG Ze-lin¹

(1. Center of Photon Manufacturing Science and Technology, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China;

2. State Key Laboratory of Bioelectronics, Southeast University, Nanjing 210096, China)

* Corresponding Author, E-mail: chxwu7771@ujs.edu.cn

Abstract: Using reduced oxide graphene (RGO) as precursor, the monodispersed spherical graphene quantum dots (GQDs) with uniform size were prepared by one-step hydrothermal method. The morphology, structure and optical properties of the samples were characterized by TEM, AFM, FTIR, UV-visible spectroscopy and photoluminescence spectra. The GQDs that contain many oxygen functional groups on their surface show a strong absorption band at UV region, and a very strong, narrow and excitation-independent emission peak. When Mn^{2+} ions were added into the GQDs solution, the fluorescence significantly quenched with the concentration of Mn^{2+} . The calibration curve is linear over the range of 0 – 400 $\mu\text{mol/L}$. The result indicates that GQDs can serve as a fluorescent sensing platform for Mn^{2+} detection.

Key words: GQDs; one-step hydrothermal method; photoluminescence; Mn^{2+} detection

1 引 言

石墨烯是一种 sp^2 轨道杂化的单层碳原子紧

密堆积成的二维蜂窝状的碳质新材料^[1-2], 厚度只有 0.335 nm, 相当于一根头发直径的 20 万分之一, 是构建其他维数碳质材料(如零维富勒烯、

收稿日期: 2014-12-18; 修订日期: 2015-02-02

基金项目: 国家自然科学基金(11304127); 东南大学生物电子学国家重点实验室开放课题(1721220150); 江苏大学高级人才专项(1283000262)资助项目

一维纳米碳管、三维石墨)的基本单元^[3]。石墨烯是零能隙的半导体,由于缺少带隙而没有荧光的缺点限制了它在光电方面的应用。将二维的石墨烯转变成尺寸小于 10 nm 的石墨烯量子点(Graphene quantum dots, GQDs)^[4],或将石墨烯功能化都能有效地调整石墨烯的带隙。制备 GQDs 的方法主要分为自上而下和自下而上两大类。自上而下的方法^[5-8]就是用物理和化学的方法将大块石墨烯材料切割成小尺寸的 GQDs,包括水热法、电化学氧化法、强酸氧化剥离纤维法、微波超声分解法和等离子处理法等。这类方法步骤相对简单、产率较高,是目前应用最多的一类方法^[9],但是不能达到对形貌和尺寸的控制。自下而上的方法^[10-11]则是将有机小分子聚合成稍大尺寸的 GQDs。这种方法可以实现对 GQDs 形貌和尺寸的精确控制,但步骤繁琐而且操作过程复杂。GQDs 拥有石墨烯和量子点双重的优异性能,不含重金属元素,具有低毒性和良好的生物相容性。GQDs 中的 π - π 共轭网络和丰富的表面含氧官能团使其具有很好的表面连接性能和很大的比表面积。上述优点使 GQDs 可以作为荧光探针应用于生物成像和离子探测等方面,目前已经有文献报道用 GQDs 探测铜离子^[12]、铁离子^[4]、汞离子^[13]、镍离子^[14]和铅离子^[15]等。

锰是人体必需的微量元素之一,是构成正常骨骼的必要物质,也是一些抗氧化酶(如过氧化氢酶和超氧化物歧化酶)的重要组成成分^[16]。然而,摄取过量的锰元素对人体是有害的,会引起锰中毒,重度锰中毒可使人出现暴躁、幻觉等症状,引起帕金森氏综合症等神经系统疾病^[17]。由于 GQDs 具有优异的荧光性能、生物相容性和低毒性,因此可以作为 Mn^{2+} 检测的理想探针。与原有的电子光谱法、化学改性剂电热原子吸收光谱法等检测方法相比,以 GQDs 为探针的检测方法在操作上更为简单,灵敏度也更高。

目前比较常用的 GQDs 合成方法是 Pan 等^[18-19]使用的以二次氧化的石墨烯为前驱体的水热法。本文对该方法进行了改进,采用一步水热法,直接以还原氧化石墨烯为原料制备出了 GQDs。这种方法不需要经过二次氧化,简化了步骤,具有工艺简单、绿色环保的优点。所制备的 GQDs 粒径大小均一,分散性良好,表现出激发波长不依赖的荧光性能。在此基础上研究了 Mn^{2+}

对 GQDs 荧光的猝灭效应,并以此构建荧光探针来检测 Mn^{2+} ,拓展了 GQDs 在传感探测方面的应用。

2 实 验

2.1 石墨烯量子点的制备

以鳞片石墨为原料,采用改性 Hummer 法^[20]制备氧化石墨。将氧化石墨置于 N_2 气氛的中温管式炉中 500 °C 下加热还原 2 h(加热速率为 10 °C/min),然后利用得到的还原氧化石墨进行 GQDs 的制备。首先,称取 50 mg 的还原氧化石墨烯放置在烧杯中,加入 40 mL 的超纯水,超声 5 h(40 kHz, 600 W)。然后,用 NaOH 溶液调节所得溶液的 pH 值至 12,转移到 50 mL 的反应釜中,在 200 °C 下加热反应 12 h。最后,将得到的棕色悬浮液用微孔滤膜过滤后用 8000Da 的透析袋透析 48 h,即得到粒径均匀的 GQDs 溶液。

2.2 性能测试

利用透射电子显微镜(TEM)和原子力显微镜(AFM)对样品的形貌进行表征。采用傅立叶变换红外光谱仪(美国热电尼高力公司 NEXUS)测量红外光谱。使用 UV-2550 紫外分光光度计和 F-4600 荧光光谱仪研究样品的荧光特性。

2.3 Mn^{2+} 的探测

将 $MnSO_4$ 固体溶解配成 1 mol/L 的 Mn^{2+} 标准溶液。取 3 mL 的 GQDs 溶液,依次加入 20 μ L 的 Mn^{2+} ,室温下反应 10 min,测其在 300 nm 光激发下的荧光光谱。

3 结果与讨论

图 1(a)为 GQDs 的 TEM 图像,可以看出 GQDs 近似球形,尺寸均一,分散性良好。图 1(b)是 GQDs 的粒径分布图,可以看出大多数 GQDs 的尺寸为 1.6 nm,而通过 Nanomeasure 软件计算得出的石墨烯量子点的平均尺寸为 1.8 nm。

为了进一步确认 GQDs 的形貌,我们利用 AFM 获得了的 GQDs 的形貌和高度分布图,如图 2 所示。从图 2(a)中可以看到,GQDs 尺寸均一,均匀分散排布,这与 TEM 图的结果一致。图 2(b)是图 2(a)中从 a 点到 b 点所经过的 GQDs 的高度分布曲线,大部分的 GQDs 高度为 1.8 nm,说明所合成的 GQDs 大致有 3 层石墨烯的厚度,这与 TEM 的结果有很好的 consistency。综合对 TEM 和

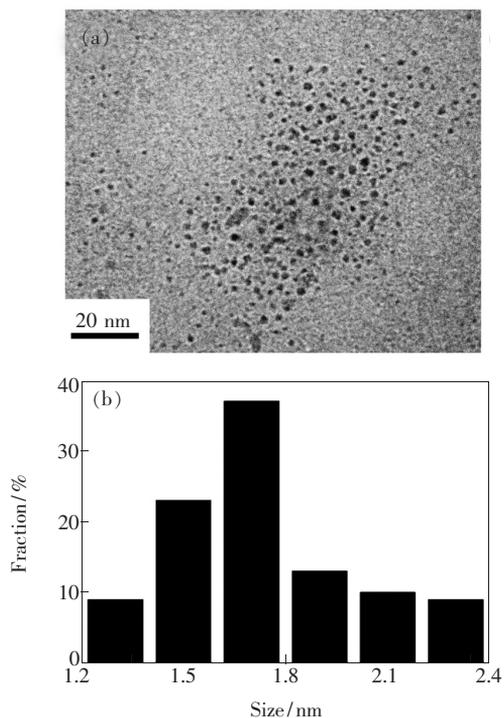


图1 石墨烯量子点的 TEM 图像(a)和粒径分布图(b)

Fig.1 TEM image (a) and lateral size distribution (b) of GQDs

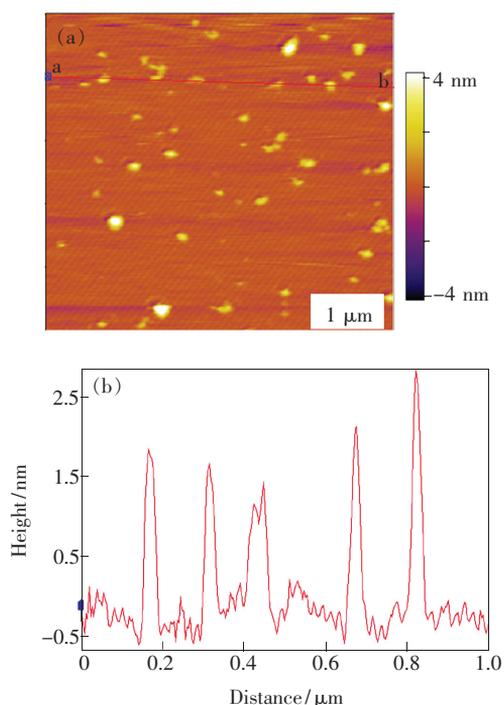


图2 石墨烯量子点的 AFM 图像(a)和高度分布图(b)

Fig.2 AFM image (a) and height distribution (b) of GQDs

AFM 的分析可以确定,所制备的 GQDs 尺寸约为 1.8 nm,分散均匀,近乎球状。

图 3(a)为 GQDs 的 FTIR 光谱。从图中可以

看出 GQDs 表面含有丰富的含氧官能团,1 624 cm^{-1} 处为 —C=O/—COOH 的伸缩振动峰,3 488 cm^{-1} 处为 —OH 的伸缩振动峰,1 380 cm^{-1} 处为 C—H 键的振动峰,1 105 cm^{-1} 处为 C—O 的伸缩振动峰。与石墨烯的 FTIR 谱相比,位于 1 052 cm^{-1} 的 C—O—C 处伸缩振动峰消失,这验证了水热法的反应机理——拉开拉链机制^[19]。氧化石墨烯中的含氧官能团如环氧基团 (C—O—C)、羧基、羟基等,在热还原过程中不能完全去除。在水热处理过程中,残留的环氧键成线形排列,这样容易断裂,断开后会氧化成更加稳定的 C=O/COOH 基团。通过这样的方式,大块的石墨烯就被切割成尺寸较小的量子点。图 3(b)是 GQDs 的紫外-可见吸收光谱,可看到 GQDs 在紫外区有很强的吸收,而且在 300 nm 处有一个明显的吸收峰,这和 GQDs 中含有的芳香烃结构引起的 $\pi\text{—}\pi^*$ 跃迁有关。这种多环芳香烃结构表明 GQDs 保留了石墨烯的结构,从侧面也验证了拉开拉链机制。

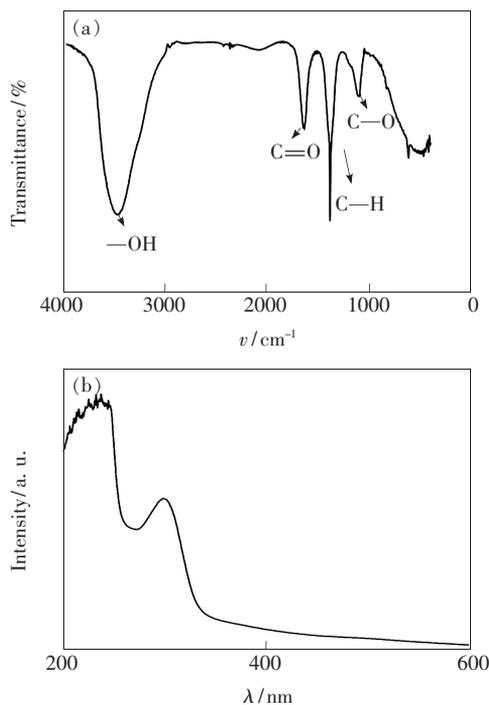


图3 石墨烯量子点的红外光谱(a)和紫外-可见吸收光谱(b)

Fig.3 FTIR (a) and UV-Vis absorption (b) of GQDs

图 4(a)为 GQDs 在不同激发波长下的荧光光谱。由图可知,当激发波长从 290 nm 变到 320 nm 时,最强发射峰位基本不变,表现出激发波长不依赖的荧光特性,这和所制备的 GQDs 尺寸均

—^[21]、其所含的 sp^2 团簇表面状态一样有关。荧光发射峰强而窄,证明 GQDs 具有优异的荧光性能。最佳激发波长为 300 nm,在该激发波长下,GQDs 的荧光最强,因此,我们选择在 300 nm 激发光下研究 Mn^{2+} 对 GQDs 荧光的猝灭效应。图 4 (b) 是不同 pH 值下的 GQDs 的荧光光谱,可以看出 GQDs 的荧光在中性条件下最强,在强酸和强碱环境中都会减弱,并且在碱性环境中强于酸性环境。这是因为在酸性环境中,官能团间的氢键作用会引起 GQDs 团聚,导致荧光强度降低;在碱性环境中,羟基和羧基去质子化而带负电荷,GQDs 在负电荷之间的排斥作用下恢复单分散,从而使荧光恢复。由于所制备的 GQDs 溶液呈中性,而在中性环境中 GQDs 荧光最强。因此在检测 Mn^{2+} 时无需再调节 GQDs 溶液的酸碱度。

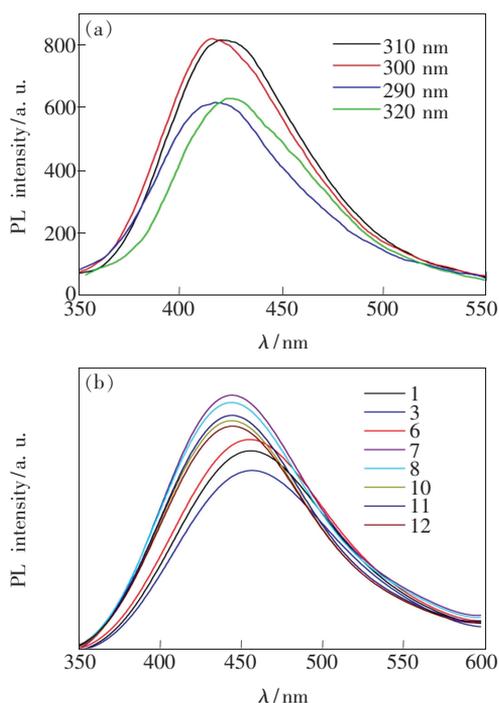


图 4 (a) 石墨烯量子点的荧光光谱;(b) pH 值对石墨烯量子点荧光强度的影响。

Fig. 4 (a) PL spectra of GQDs. (b) Effects of pH on fluorescence intensity of GQDs.

为了研究 Mn^{2+} 对 GQDs 荧光的影响,我们向 GQDs 溶液中逐次加入 20 μL 的 Mn^{2+} 溶液,反应 10 min 后测其荧光强度。如图 5 (a) 所示,随着 Mn^{2+} 浓度的增加,GQDs 的荧光强度逐渐下降。当 Mn^{2+} 浓度达到 400 $\mu\text{mol/L}$ 时,GQDs 的荧光基本猝灭。当 Mn^{2+} 浓度范围为 0 ~ 400 $\mu\text{mol/L}$ 时,

体系的相对荧光强度比 (F/F_0) 与 Mn^{2+} 浓度呈良好的线性关系,线性回归方程为 $F/F_0 = 0.8263 - 0.0015c$,相关系数 $R = 0.994$ 。因此,根据 Mn^{2+} 对 GQDs 荧光强度的影响可以测定溶液中 Mn^{2+} 的浓度。虽然有一些文献报道了金属离子猝灭 GQDs 荧光的机理,但是现在仍未明确。我们推测:由于 GQDs 表面含有丰富的含氧官能团,因而带有负电性,可以充当电子供体;当加入带正电的 Mn^{2+} 后, Mn^{2+} 会充当电子受体,通过电荷转移作用改变了 GQDs 的电子态,从而引起荧光猝灭。并且 GQDs 表面的 $-OH$ 与 Mn^{2+} 之间有很强的结合力,会形成 GQDs-Mn 复合物,引起 GQDs 聚集长大,也会导致 GQDs 的荧光猝灭。

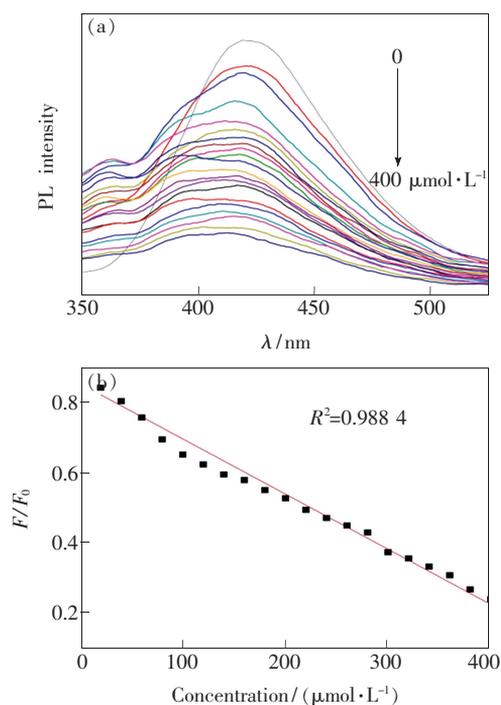


图 5 加入不同浓度 Mn^{2+} 后的石墨烯量子点的荧光光谱 (a) 和线性回归曲线 (b)

Fig. 5 Fluorescence intensity response of GQDs to the concentration Mn^{2+} (a) and linear regression curve of PL intensity vs. Mn^{2+} (b)

4 结 论

采用一步水热法成功制备出了近似球形、分散性良好、平均尺寸为 1.8 nm 的 GQDs。GQDs 的表面含有丰富的含氧官能团,在紫外区有很强的吸收,紫外发射峰强而窄,并且表现出激发波长不依赖的荧光性能。所使用的一步水热法大大缩

短了制备时间,不需要使用浓硫酸和浓硝酸等强氧化试剂,具有绿色环保的优点。 Mn^{2+} 可以有效猝灭GQDs的荧光,当 Mn^{2+} 浓度范围为 $0 \sim 400 \mu\text{mol/L}$ 时,GQDs的相对荧光强度与 Mn^{2+} 浓度呈

良好的线性关系。以GQDs为荧光探针的 Mn^{2+} 检测方法具有方法简便、灵敏度高的优点,本文的工作进一步拓宽了GQDs在传感探测方面的应用。

参 考 文 献:

- [1] Shen J, Zhu Y, Yang X, *et al.* Graphene quantum dots: Emergent nanolights for bioimaging, sensors, catalysis and photovoltaic devices [J]. *Chem. Commun.*, 2012, 48(31):3686-3699.
- [2] Xie S W, Xiao X, Tan J J, *et al.* Recent progress in dye-sensitized solar cells using graphene-based electrodes [J]. *Chin. Opt.* (中国光学), 2014, 7(1):47-56 (in Chinese).
- [3] Lin L, Rong M, Luo F, *et al.* Luminescent graphene quantum dots as new fluorescent materials for environmental and biological applications [J]. *TRAC Trend. Anal. Chem.*, 2014, 54:83-102.
- [4] Ju J, Chen W. Synthesis of highly fluorescent nitrogen-doped graphene quantum dots for sensitive, label-free detection of Fe(III) in aqueous media [J]. *Biosens. Bioelectron.*, 2014, 58:219-225.
- [5] Li Y, Hu Y, Zhao Y, *et al.* An electrochemical avenue to green-luminescent graphene quantum dots as potential electron-acceptors for photovoltaics [J]. *Adv. Mater.*, 2011, 23(6):776-780.
- [6] Shen J, Zhu Y, Chen C, *et al.* Facile preparation and upconversion luminescence of graphene quantum dots [J]. *Chem. Commun.*, 2011, 47(9):2580-2582.
- [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 [J]. *New J. Chem.*, 2011, 36(1):97-101.
- [8] Zhu S, Zhang J, Qiao C, *et al.* Strongly green-photoluminescent graphene quantum dots for bioimaging applications [J]. *Chem. Commun.*, 2011, 47(24):6858-6860.
- [9] Qu D, Zheng M, Du P, *et al.* Highly luminescent S, N co-doped graphene quantum dots with broad visible absorption bands for visible light photocatalysts [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(24):12272-12278.
- [10] Gokus T, Nair R R, Bonetti A, *et al.* Making graphene luminescent by oxygen plasma treatment [J]. *ACS Nano*, 2009, 3(12):3963-3968.
- [11] Liu R, Wu D, Feng X, *et al.* Bottom-up fabrication of photoluminescent graphene quantum dots with uniform morphology [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133(39):15221-15223.
- [12] Wang F, Gu Z, Lei W, *et al.* Graphene quantum dots as a fluorescent sensing platform for highly efficient detection of copper(II) ions [J]. *Sens. Actuators B*, 2014, 190:516-522.
- [13] Wang B, Zhuo S, Chen L, *et al.* Fluorescent graphene quantum dot nanoprobes for the sensitive and selective detection of mercury ions [J]. *Spectrochim. Acta A*, 2014, 131:384-387.
- [14] Huang H, Liao L, Xu X, *et al.* The electron-transfer based interaction between transition metal ions and photoluminescent graphene quantum dots (GQDs): A platform for metal ion sensing [J]. *Talanta*, 2013, 117:152-157.
- [15] Zhou C, Jiang W, Via B K. Facile synthesis of soluble graphene quantum dots and its improved property in detecting heavy metal ions [J]. *Colloids Surf. B*, 2014, 118:72-76.
- [16] Yang J, Yang D, Li Y. Graphene supported chromium carbide material synthesized from Cr-based MOF/graphene oxide composites [J]. *Mater. Lett.*, 2014, 130:111-114.
- [17] Lee Y J, Lim C, Suh H, *et al.* A multifunctional sensor: Chromogenic sensing for Mn^{2+} and fluorescent sensing for Zn^{2+} and Al^{3+} [J]. *Sens. Actuators B*, 2014, 201:535-544.
- [18] Pan D, Zhang J, Li Z, *et al.* Hydrothermal route for cutting graphene sheets into blue-luminescent graphene quantum dots [J]. *Adv. Mater.*, 2010, 22(6):734-738.
- [19] Pan D, Guo L, Zhang J, *et al.* Cutting sp^2 clusters in graphene sheets into colloidal graphene quantum dots with strong green fluorescence [J]. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22(8):3314-3348.
- [20] Lin Y, Watson K A, Kim J W, *et al.* Bulk preparation of holey graphene *via* controlled catalytic oxidation [J].

Nanoscale, 2013, 5(17):7814-7824.

- [21] Wang L, Lyu T, Ruan F P, *et al.* Synthesis of photoluminescent carbon nanoparticles by hydrothermal method [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2014, 35(6):706-709 (in Chinese).



吴春霞(1977-),女,吉林白城人,副教授,2006年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事宽带隙半导体材料及相关器件的制备及物性研究。
E-mail: chxwu7771@uj.s. edu. cn

《发 光 学 报》

——EI 核心期刊 (物理学类; 无线电电子学、电信技术类)

《发光学报》是中国物理学会发光分会与中国科学院长春光学精密机械与物理研究所共同主办的中国物理学会发光分会的学术会刊。该刊是以发光学、凝聚态物质中的激发过程为专业方向的综合性学术刊物。

《发光学报》于1980年创刊,曾于1992年,1996年,2000年和2004年连续四次被《中文核心期刊要目总览》评为“物理学类核心期刊”,并于2000年同时被评为“无线电电子学、电信技术类核心期刊”。2000年获中国科学院优秀期刊二等奖。现已被《中国学术期刊(光盘版)》、《中国期刊网》和“万方数据资源系统”等列为源期刊。英国《科学文摘》(SA)自1999年;美国《化学文摘》(CA)和俄罗斯《文摘杂志》(AJ)自2000年;美国《剑桥科学文摘社网站》自2002年;日本《科技文献速报》(CBST, JICST)自2003年已定期收录检索该刊论文;2008年被荷兰“Elsevier Bibliographic Databases”确定为源期刊;2010年被美国“EI”确定为源期刊。2001年在国家科技部组织的“中国期刊方阵”的评定中,《发光学报》被评为“双效期刊”。2002年获中国科学院2001~2002年度科学出版基金“择重”资助。2004年被选入《中国知识资源总库·中国科技精品库》。本刊内容丰富、信息量大,主要反映本学科专业领域的科研和技术成就,及时报道国内外的学术动态,开展学术讨论和交流,为提高我国该学科的学术水平服务。

《发光学报》自2011年改为月刊,A4开本,144页,国内外公开发行。国内定价:40元,全年480元,全国各地邮局均可订阅。《发光学报》欢迎广大作者、读者广为利用,踊跃投稿。

地 址:长春市东南湖大路3888号

《发光学报》编辑部

邮 编:130033

电 话:(0431)86176862, 84613407

E-mail: fgxbt@126.com

国内统一刊号:CN 22-1116/04

国际标准刊号:ISSN 1000-7032

国内邮发代号:12-312

国外发行代号:4863BM

http://www.fgxb.org