

综述与专论

石墨烯量子点的制备及应用研究进展

关 磊 郝达锦 王 莹

(辽宁石油化工大学化学与材料科学学院,抚顺 113001)

摘 要 石墨烯量子点是一种新型的零维碳纳米材料,不同于常规碳材料,因其具有量子局限效应和边缘效应,在催化、检测、生物医学以及传感器等化工领域显示出重要的应用价值。因此,石墨烯量子点的制备以及应用研究迅速成为石墨烯研究领域的热点之一。综述了石墨烯量子点的制备以及应用研究的发展现状,探讨了现今该领域亟待解决的问题以及今后的发展趋势和前景。

关键词 石墨烯,量子点,应用,进展

Progress in preparation and application of graphene quantum dots

Guan Lei Hao Dajin Wang Ying

(School of Chemistry and Materials Science, Liaoning Shihua University, Fushun 113001)

Abstract Graphene quantum dots (GQDs) are a new type of zero-dimensional carbon nanomaterial, which are different from the conventional carbon materials. Because of the quantum confinement and edge effects, it shows important application values in the chemical industry fields of catalysis, detection, biomedicine and sensors. Therefore, the preparation and application of GQDs has rapidly become one of the hot topics in the field of graphene research. The development of preparation and application of GQDs was reviewed. The problems that need to be solved and the future development trend and prospects were discussed.

Key words graphene, quantum dot, application, progress

石墨烯量子点是尺寸小于 100nm 的石墨烯片,是一种新型的零维碳基纳米材料,除了具有石墨烯优异的性质之外,还具有量子局限效应和边缘效应^[1-3]。石墨烯量子点的边缘形状和大小决定了其具有优异的性质,当其尺寸小于 10nm 时,这两种效应的效果会变得更显著,从而引起新的物理性质,比如优异的光学和电学性质、良好的生物相容性和低细胞毒性等^[4-5]。因其众多优异的理化性质,石墨烯量子点的应用逐渐被研究者们重视。其在电子器件、太阳能光伏电池和生物医学等方面均具有重要的潜在应用^[6-7]。目前,大量获取均匀尺寸和特定边缘形状的石墨烯量子点是个难题。石墨烯量子点的制备方法多种多样,包括溶剂热法、化学剥离法、富勒烯和碳纤维开笼法、电化学法及电子束蚀刻法等。

1 石墨烯量子点的制备方法

1.1 溶剂热法

林新浩等^[8]以 *N,N*-二甲基甲酰胺和氧化石墨烯为原料,采用溶剂热法制得了石墨烯量子点。分别采用红外光谱、透射电镜和紫外-可见吸收分光光度计进行结构和形貌表征,通过光致发光对石墨烯量子点的荧光性能进行测试。该石墨烯量子点的荧光发射研究结果表明,其具有良好的荧光发光性能。代云茜等^[9]以氧化石墨烯为前驱体,采用水热法制得了表面含氧官能团修饰的石墨烯量子点。研究表明,粒径约为 5.02nm,厚度约为 0.6nm。荧光发光峰值随激发波长的变化而变化,是量子点边缘的类卡宾 zigzag 活性位造成的。 Fe^{3+} 与量子点表面羟基基团具有配位作用,表现出对 Fe^{3+} 响应的高灵敏

度。Fei 等^[10]采用无烟煤为原料,利用水热法制得了石墨烯量子点。研究表明,采用水热处理的石墨烯自组装形成混合薄片,然后进行高温退火,硼、氮共掺杂得到混合材料。这种混合材料结合了两者的优点,如丰富的边缘和掺杂的位点、高导电性和大的比表面积,使该材料具有优良的氧还原电催化活性。在碱性介质中,比商用 Pt/C 催化剂的性能更好。

1.2 化学剥离法

Dong 等^[11]采用化学剥离法利用碳黑为原料制备得到了石墨烯量子点。该量子点具有明显的晶格结构,其尺寸在 15~18nm 之间,厚度分别为单层和多层。具有较强的荧光发射性质,在 365nm 光源的激发下,分别发黄色和绿色荧光。Liu 等^[12]采用石墨颗粒为原料,利用化学剥离法成功制得了石墨烯量子点。研究表明,石墨烯量子点多以单层为主,呈圆形,尺寸约为 4nm,表面含有丰富的含氧官能团。并研究了其荧光发射及荧光寿命,发现其可以发射绿色和蓝色荧光,归因于量子点内的缺陷。

1.3 其他方法

张国梁等^[13]利用脱水碳化法制得了石墨烯量子点,尺寸为 6nm,荧光发射峰在 458nm。研究发现,乙醇与水的混合比例在 0.01%~100% 范围内,石墨烯量子点的荧光发射峰强度的增量与乙醇的体积百分比呈一定的线性关系,可以通过荧光检测乙醇组分。Peng 等^[14]采用化学处理和剥离沥青基碳纤维的方法制得了石墨烯量子点。该量子点的尺寸在 1~4nm 之间,具有两种不同的形貌。大部分量子点具有 1—3 个原子层的厚度,锯齿形边缘。其荧光发射峰随量子点尺寸的变化而变化。Lu 等^[15]使用 C60 作为前躯体,利用 Ru 的催化作用将 C60 的边缘打开。在此过程中,两者的相互作用在 Ru 单晶上诱导形成了表面空位,随之 C60 分子镶嵌在表面上。C60 分子的碎片在升高温度后产生碳簇,这些碳簇扩散和聚集形成石墨烯量子点。Li 等^[16]采用电化学法制得了氮掺杂的石墨烯量子点。研究表明,该量子点的表面含有丰富的含氧官能团。含氮量约为 4.3%,显蓝色荧光。与商用 Pt/C 催化剂相比,在碱性条件下进行氧还原反应,该量子点拥有良好的电催化活性。Ananthanarayanan 等^[17]采用电化学法制得了石墨烯量子点。研究表明,该量子点具有较高的晶相,尺寸分布均匀,单层结构。制备过程中使用的离子液体有助于石墨层的剥离和分散。其在传感器和检测 Fe^{3+} 方面应用潜力巨大。Sun 等^[18]利用改进的 Hummers 法制备得到了石墨烯

量子点。研究表明,该量子点的产率高达 63%,说明该方法适合大量制备石墨烯量子点。量子点的尺寸在 2~4nm,厚度约为 1.3nm。发射峰在 440~510nm。该量子点具有较低的毒性和优异的生物相容性。

2 石墨烯量子点的应用

2.1 催化

鞠剑等^[19]利用预先合成的载体石墨烯量子点作为还原剂,负载银纳米粒子,形成复合电催化材料。银纳米粒子表面没有保护剂和表面活性剂。结果表明,该复合电催化材料的氧还原具有较高的活性。在碱性溶液中氧经 4 电子途径还原成水。与商用 Pt/C 催化剂相比,该催化材料具有较高的电流密度,稳定性良好。Wang 等^[20]利用微波氧化裂解法制得了石墨烯量子点,所得量子点的尺寸小于 10nm,厚度小于 2nm。这些量子点与介孔碳气凝胶进一步复合形成了复合电极。该复合催化电极应用于研究 $\text{I}_3^- \rightarrow \text{I}^-$ 的还原反应以及在染料敏化太阳能电池中临界电解质再生反应。基于循环伏安曲线和塔菲尔曲线数据,该复合电极的催化效率要优于 Pt 电极。在长期稳定性方面优于 Pt 电极。循环 500 次后阴极电流显著下降,而该电极略有增加。从而证明该复合电极是一种廉价、高效、稳定的替代 Pt 作为染料敏化太阳能电池电极的材料。

2.2 检测

吴春霞等^[21]采用水热法将氧化石墨烯还原制得了石墨烯量子点。该量子点尺寸均一、近似球形、分散性好。研究表明,该量子点的表面含氧官能团极其丰富,紫外区吸收较强,发射峰较窄,表现出荧光性能。该量子点对 Mn^{2+} 具有探测性能,其检测级别可以达到微量级。随着浓度的增大,该量子点的荧光强度降低。 Mn^{2+} 浓度在 0~400 $\mu\text{mol/L}$ 之间,其校准曲线呈线性。卓淑娟等^[22]采用石墨烯量子点作为荧光探针,制得了磷酸盐传感器。 Eu^{3+} 可使石墨烯量子点在 407nm 的荧光发射下发生猝灭。但是,随着磷酸盐浓度的增加,石墨烯量子点的表面可以逐渐释放出 Eu^{3+} ,其会与磷酸盐结合。原先荧光发生猝灭,随着 Eu^{3+} 的释放和结合,荧光又逐渐回升。在 $8.0 \times 10^{-7} \sim 9.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 范围内,其荧光强度正比于磷酸盐浓度。检出限为 $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 。该传感器灵敏度高、选择性良好、检测速度快。刘鹏超等^[23]采用一步熔融法,以前驱物柠檬酸为原料,制得了石墨烯量子点。研究表明,该石墨烯

量子点对对苯二酚具有检测性能。对苯二酚的浓度在 $1.0 \times 10^{-7} \sim 5.0 \times 10^{-6}$ nmol/L 范围,其荧光强度与对苯二酚的浓度呈良好的线性关系。检测限为 3.1 nmol/L。Ran 等^[24] 将石墨烯量子点应用于 Ag^+ 和巯基化合物的快速和无标记检测。研究表明,检测过程灵敏,选择性良好。在石墨烯量子点上的 Ag 纳米颗粒与巯基化合物间的强相互作用均对荧光发射起到猝灭作用。重要的是该检测过程避免了使用有机染料和其他有毒试剂进行化学改性。

2.3 生物医学

在生物医学研究中,常用荧光来标记研究对象,常常因为激发时间过长使得荧光标记失效,使得荧光剂在生物标记方面的作用受到很大限制。在生物成像以及标记方面,边缘效应和量子限制效应可促使石墨烯量子点发射荧光。石墨烯量子点可以稳定地发射荧光,当掺杂在石墨烯量子点中的氮原子脱离可以形成氮空缺,该空缺激发后会发射荧光。不同尺寸的石墨烯量子点具有不同的荧光发射光谱,能为生物医学研究提供不同的荧光剂。

谢文菁等^[25] 在碱性条件下,采用电化学法以石墨棒为原料制得了粒径为 5~10 nm 的石墨烯量子点。该量子点具有荧光性、尺寸均一、毒性低和水溶性良好等特点。研究发现,该量子点发黄色荧光,荧光稳定,量子产率约为 14%。能顺利通过细胞膜,生物相容性良好,在肿瘤细胞成像方面具有潜在应用前景。卢瑞瑞等^[26] 采用水合肼还原氧化石墨,制得了绿色荧光的石墨烯量子点水溶液。该量子点尺寸均一,直径在 3~5 nm 之间,形似球形。研究发现,该量子点绿色荧光较强,具有较低的毒性,水溶性、生物相容性和稳定性良好,可以顺利通过细胞膜进入细胞内。在细胞标记与成像领域具有潜在的应用价值。Ristic 等^[27] 将制得的石墨烯量子点应用到杀菌抗菌领域中。研究表明,在 470 nm 光激发条件下,该石墨烯量子点可以产生活性氧,并杀灭两株病原菌、耐甲氧西林金黄色葡萄球菌和大肠杆菌。通过标准平板计数法确定杀死细菌的菌落数会减少,摄取碘化丙啶确定了细胞膜损伤的增加,以及可视化的原子力显微镜确定了细菌的形态缺陷。在暴露于光激发的条件下,石墨烯量子点降低了细菌的生存能力,不仅仅是光激发作用和氧化应激引起的。

2.4 其他

寇丽杰等^[28] 利用化学裁剪法将碳纳米管打开

制得了粒径一致、性能稳定的石墨烯量子点。该量子点具有蓝色荧光。其与半导体按一定比例混合,通过旋涂技术制成聚合物复合薄膜作为柔性存储器。该存储器具有较低的驱动电压, 10^3 的开关效应比例,较好的稳定性、重复性和循环性。刘青等^[29] 采用电化学氧化方法制得了石墨烯量子点。研究表明,该量子点具有水溶性,在酸介质中对碳钢具有缓蚀作用,且效果良好。属于混合型缓蚀抑制行为,且在电极表面形成了化学吸附膜。该量子点是一种环保材料且来源广泛。Ruiz 等^[30] 将石墨烯量子点在室温下用于相对湿度的监测。该石墨烯量子点是由柠檬酸裂解,并沉积在金属电极上制得的。石墨烯量子点的平均尺寸和平均高度分别为 2002 nm 和 2.702 nm。响应时间约为几秒钟,灵敏度显示出了 15% 和 80% 的相对湿度。湿度的变化可以改变电流,这与量子点表面产生的毛细管凝聚有关。那么,在微电极和凝聚水之间就形成了电阻,系统的电阻率随着相对湿度的增加而减小。

3 结语与展望

石墨烯量子点的制备与应用研究已经成为石墨烯研究领域的热点之一,研究者们使用多种制备方法,制得了不同尺寸和边缘形貌的石墨烯量子点,对其性质及应用的研究也取得了较大进展。但是,石墨烯量子点的大量制备以及实际应用都面临着诸多问题,要使其真正走向应用领域还有许多实际的问题需要解决。

(1) 石墨烯量子点边缘形貌的设计与合成是摆在研究者面前的一大难题。其边缘的形貌直接决定了石墨烯量子点的边缘效应和量子局限效应,进而影响到其优异的理化性质。因此,石墨烯量子点的边缘设计与选用的制备方法直接决定了其应用范围。

(2) 如何利用实验条件的变化制备不同尺寸的石墨烯量子点。因为,石墨烯量子点的尺寸变小,上述两种效应会变得更显著,其性质会有所提高。所以,石墨烯量子点的尺寸可控性对于其性质的改变显得尤为重要。

(3) 对石墨烯量子点的性质及应用研究还不全面,其形貌、边缘、尺寸以及层数对于性质的影响机理研究的还不够。现有文献报道的性质与石墨烯量子点结构之间的关系研究还不够深入,没有建立对应关系。需要研究者们更加细致地研究结构与性质的关系,实现性质及应用的可控性^[31]。

石墨烯量子点的制备与应用研究面临的许多问

题,需要科研工作者不断攻克,争取早日实现石墨烯量子点的实用价值,服务人类生活。

参考文献

- [1] Wang Z F, Liu F. Nanopatterned graphene quantum dots as building blocks for quantum cellular automata[J]. *Nanoscale*, 2011, 3(10): 4201-4205.
- [2] Li Y, Hu Y, Zhao Y, et al. An electrochemical avenue to green-luminescent graphene quantum dots as potential electron-acceptors for photovoltaics [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(6): 776-780.
- [3] Pan D, Zhang J, Li Z, et al. Hydrothermal route for cutting graphene sheets into blue-luminescent graphene quantum dots [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(6): 734-738.
- [4] Liu R, Wu D, Feng X, et al. Bottom-up fabrication of photoluminescent graphene quantum dots with uniform morphology [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(39): 15221-15223.
- [5] Konstantatos G, Badioli M, Gaudreau L, et al. Hybrid graphene-quantum dot phototransistors with ultrahigh gain[J]. *Nature Nanotechnology*, 2011, 7(6): 363-368.
- [6] Tang L, Ji R, Cao X, et al. Deep ultraviolet photoluminescence of water-soluble self-passivated graphene quantum dots[J]. *Acs Nano*, 2012, 6(6): 5102-5110.
- [7] Tetsuka H, Asahi R, Nagoya A, et al. Optically tunable amino-functionalized graphene quantum dots[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(39): 5333-5338.
- [8] 林新浩, 张雨, 王伟军, 等. 石墨烯量子点的制备与表征[J]. *化学与黏合*, 2015, 37(1): 39-42.
- [9] 代云茜, 孙贻白, 龙欢, 等. 一步法合成富氧基团石墨烯量子点及光致发光特性[J]. *东南大学学报*, 2014(4): 520-525.
- [10] Fei H, Ye R, Ye G, et al. Boron- and nitrogen-doped graphene quantum dots/graphene hybrid nanoplatelets as efficient electrocatalysts for oxygen reduction[J]. *Acs Nano*, 2014, 8(10): 10837-10843.
- [11] Dong Y, Chen C, Zheng X, et al. One-step and high yield simultaneous preparation of single- and multi-layer graphene quantum dots from CX-72 carbon black[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(22): 8764-8766.
- [12] Liu F, Jang M, Ha H D, et al. Facile synthetic method for pristine graphene quantum dots and graphene oxide quantum dots: origin of blue and green luminescence[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(27): 3657-3662.
- [13] 张国梁, 哈丽旦·居马汗, 靳浪平, 等. 石墨烯量子点: 制备及检测乙醇-水溶液组分[J]. *原子与分子物理学报*, 2016, 33(2): 371-376.
- [14] Peng J, Gao W, Gupta B K, et al. Graphene quantum dots derived from carbon fibers[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(2): 844-849.
- [15] Lu J, Yeo P S E, Gan C K, et al. Transforming C60 molecules into graphene quantum dots [J]. *Nature Nanotechnology*, 2011, 6(4): 247-252.
- [16] Li Y, Zhso Y, Cheng H H, et al. Nitrogen-doped graphene quantum dots with oxygen-rich functional groups[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 134(1): 15-18.
- [17] Ananthanarayanan A, Wang X, Routh P, et al. Facile synthesis of graphene quantum dots from 3D graphene and their application for Fe³⁺ sensing[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(20): 3021-3026.
- [18] Sun Y, Wang S, Li C, et al. Large scale preparation of graphene quantum dots from graphite with tunable fluorescence properties[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(24): 9907-9913.
- [19] 鞠剑, 陈卫. 石墨烯量子点负载银纳米粒子制备及氧还原催化活性[J]. *电化学*, 2014, 20(4): 353-359.
- [20] Wang C C, Lu S Y. Carbon black-derived graphene quantum dots composited with carbon aerogel as a highly efficient and stable reduction catalyst for the iodide/tri-iodide couple[J]. *Nanoscale*, 2014, 7(3): 1209-1215.
- [21] 吴春霞, 宋泽琳. 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[J]. *发光学报*, 2015, 36(4): 413-418.
- [22] 卓淑娟, 陈禄扬, 张勇骏, 等. 石墨烯量子点荧光探针在磷酸盐检测中的应用[J]. *安徽师范大学学报*, 2015, 38(3): 250-253.
- [23] 刘鹏超, 孙向英, 杨传孝. 石墨烯量子点对对苯二酚的检测[J]. *华侨大学学报(自然科学版)*, 2014, 35(5): 547-551.
- [24] Ran X, Sun H J, Pu F, et al. Ag nanoparticle-decorated graphene quantum dots for label-free, rapid and sensitive detection of Ag⁺ and biothiols [J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(11): 1079-1081.
- [25] 谢文菁, 傅英懿, 马红, 等. 荧光石墨烯量子点制备及其在细胞成像中的应用[J]. *化学学报*, 2012, 70(20): 2169-2172.
- [26] 卢瑞瑞, 刘易斯, 刘鹏, 等. 石墨烯量子点的制备、表征与应用研究[J]. *炭素技术*, 2014, 33(3): 1-5.
- [27] Ristic B Z, Milenkovic M M, Dakic I R, et al. Photodynamic antibacterial effect of graphene quantum dots[J]. *Biomaterials*, 2014, 35(15): 4428-4435.
- [28] 寇丽杰, 李福山, 郭太良. 碳纳米管制备蓝光石墨烯量子点及其在柔性有机存储器上的应用[J]. *发光学报*, 2014, 35(5): 618-622.
- [29] 刘青, 周桃玉. 盐酸溶液中石墨烯量子点对碳钢的缓蚀性能[J]. *腐蚀与防护*, 2015, 36(2): 152-156.
- [30] Ruiz V, Fernández I, Carrasco P, et al. Graphene quantum dots as a novel sensing material for low-cost resistive and fast-response humidity sensors[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 218(10): 73-77.
- [31] 朱洲, 战国华, 张斌, 等. 氧化石墨烯对 HPAM 溶液黏度行为的影响[J]. *石油化工高等学校学报*, 2015, 28(4): 31-34.